



# Conducteurs protoniques hybrides.

Lauriane Pautrot-d'Alencon

## ► To cite this version:

Lauriane Pautrot-d'Alencon. Conducteurs protoniques hybrides.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole Polytechnique X, 2006. Français. NNT: . pastel-00002179

**HAL Id: pastel-00002179**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00002179>**

Submitted on 29 Jul 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE**

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Lauriane PAUTROT – d'ALENÇON

**Conducteurs protoniques hybrides**

Soutenance prévue le 17 octobre 2006 devant le jury composé de :

<b>C. BONHOMME</b>	Université Pierre et Marie Curie, Paris	Rapporteur
<b>E. DJURADO</b>	INPG - Grenoble	Rapporteur
<b>B. BUJOLI</b>	Université de Nantes	
<b>J.-P. JOLIVET</b>	Université Pierre et Marie Curie, Paris	
<b>D. PETIT</b>	Ecole Polytechnique, Palaiseau	
<b>P. BARBOUX</b>	Ecole Polytechnique, Palaiseau	Directeur de thèse



**Introduction :**  
**Membranes ionomères hybrides conductrices protoniques**

<b>1 Contexte général.....</b>	<b>3</b>
1.1 Les piles à combustible.....	3
1.2 Les membranes fluorées acides.....	5
1.3 Les mécanismes de conduction protonique.....	7
<b>2 Dispersion de charges insolubles.....</b>	<b>9</b>
2.1 Systèmes acide libre/ oxydes / polymères.....	10
2.2 Nanoparticules à surface acide.....	12
<b>3 Objectifs.....</b>	<b>14</b>
<b>4 Références.....</b>	<b>16</b>

**Chapitre I**  
**Synthèse et fonctionnalisation de zircone**

<b>1 Synthèse de nanoparticules de zircone monoclinique .....</b>	<b>21</b>
1.1 Synthèse .....	22
1.2 Caractérisations morphologiques .....	24
1.2.1 Microscopie électronique en transmission .....	24
1.2.2 Diffusion dynamique de la lumière.....	24
1.2.3 Diffraction des rayons X .....	26
1.3 Surface des particules primaires.....	29
1.3.1 Nature de la surface.....	29
1.3.2 Quantification des espèces de surface.....	31
1.4 Porosité du système .....	39
1.4.1 Thermoporométrie .....	40
1.4.2 Bilan des porosités et surfaces spécifiques obtenues par différentes méthodes .....	44
1.5 Conclusion.....	45
<b>2 Greffage covalent de phosphonates à la surface de la zircone .....</b>	<b>46</b>
2.1 Introduction .....	46
2.2 Greffage covalent de l'acide phosphorique .....	47
2.2.1 Traitement du colloïde .....	47
2.2.2 Caractérisation du greffage.....	47
2.2.3 Conductivité protonique .....	50
2.3 Greffage covalent à l'ASPP .....	51
2.2.1 Caractérisation du greffage.....	51
2.2.2 Conductivité protonique .....	52
<b>3 Fonctionnalisation organique de la surface de zircone par l'ASFP.....</b>	<b>54</b>
3.1 Synthèse organique de l'acide sulfodifluorométhylphosphonique (ASFP).....	54
3.1.1 Réaction de Michaelis-Arbuzov .....	55
3.1.2 Sulfonation par la dithionite .....	56
3.1.3 Oxydation au peroxyde d'hydrogène de la fonction sulfite en sulfonate.....	57
3.1.4 Hydrolyse des fonctions butyles .....	59
3.2 Greffage covalent de l'ASFP sur la surface de zircone .....	60
3.2.1 Evaluation du taux de greffage .....	61
3.2.2 Influence du pH sur le taux de greffage .....	65
3.2.3 Mise en évidence de la covalence du greffage .....	67



3.3 Caractérisation du matériau greffé.....	69
3.2.1 Taille et forme des pores de la poudre greffée .....	70
3.2.2 Adsorption de l'eau à la surface de la poudre .....	72
3.2.3 Cinétique de diffusion de l'eau dans la poudre .....	75
3.4 Conductivité protonique du matériau .....	77
<b>4 Conclusions .....</b>	<b>81</b>
<b>5 Références .....</b>	<b>82</b>

## Chapitre II

### Dynamique de protons à la surface de nanoparticules de zircon

<b>1 Introduction .....</b>	<b>87</b>
1.1 Quelques rappels de RMN.....	87
1.2 Les mécanismes de relaxation .....	90
1.2.1 Mécanismes de relaxation pour des spins 1/2 .....	94
1.2.2 Relaxation par interaction dipolaire .....	95
1.2.3 Expression du temps de relaxation spin-réseau pour la molécule d'eau.....	97
1.3 Caractérisation de la dynamique de protons par RMN .....	99
1.4 Description du système .....	103
<b>2 Mise en évidence de la présence de protons échangeables .....</b>	<b>106</b>
2.1 Spectres à température ambiante et humidité relative moyenne .....	106
2.2 Spectres à température ambiante des produits déshydratés.....	110
2.3 Conclusion.....	113
<b>3 Dynamique des protons dans le produit anhydre.....</b>	<b>114</b>
3.1 Mesures des temps de relaxation .....	114
3.1.1 Séquences de mesures des temps de relaxation .....	114
3.1.2 Exemples de séries de spectres .....	116
3.1.3 Temps de relaxation spin-réseau $T_1$ en fonction de la température .....	120
3.2 Mesures de relaxométrie .....	125
3.2.1 Principe.....	125
3.2.2 Mesure à température ambiante .....	126
3.3 Formes de raies du composé anhydre .....	131
3.3.1 Les différentes formes de raies RMN .....	131
3.3.2 Modélisation des FID en fonction de la température.....	133
3.4 Largeurs de raies .....	136
3.4.1 Evolution en température .....	136
3.4.2 Seconds moments.....	138
3.5 Conclusion.....	140
<b>4 Interactions entre les protons acides et les protons de l'eau .....</b>	<b>140</b>
4.1 Contrôle de l'humidité relative .....	141
4.2 Dosage de protons .....	142
4.3 Formes et largeurs de raies .....	146
4.3.1 Formes de raies .....	146
4.3.2 Largeurs de raie .....	149
4.4 Temps de relaxation spin-réseau.....	150
4.5 Relaxométrie.....	153
4.6 Conclusion.....	155
<b>5 Influence de l'acidité.....</b>	<b>155</b>

5.1 Comparaison avec l'acide phosphorique.....	155
5.1.1 Raies RMN .....	156
5.1.2 Temps de relaxation .....	158
5.2 Températures variable et taux d'humidité de 60% pour différents systèmes.....	159
<b>6 Conclusions .....</b>	<b>160</b>
<b>7 Références .....</b>	<b>161</b>

### Chapitre III

#### Synthèses de nano-objets

<b>1 Introduction .....</b>	<b>167</b>
<b>2. Influence du cœur des particules.....</b>	<b>167</b>
2.1 Influence du métal tétravalent .....	167
2.1.1 Synthèse de l'oxyde de cérium .....	168
2.1.2 Caractérisations.....	169
2.1.3 Greffage.....	172
2.1.4 Conduction protonique.....	174
2.1.5 Conclusion .....	176
2.2 Influence de l'agrégation.....	177
2.2.1 Synthèse de zircone tétragonale.....	178
2.2.2 Caractérisations.....	179
2.2.3 Surface des nanoparticules .....	180
2.2.4 Conclusion .....	184
<b>3 Influence de la forme et de l'anisotropie.....</b>	<b>185</b>
3.1 Nanoplaquettes de phosphate de titane .....	185
3.1.1 Synthèse de phosphates de titane.....	187
3.1.2 Caractérisations.....	188
3.1.3 Conductivité.....	193
3.2 Nanotubes de phosphates de cérium.....	193
3.2.1 Synthèse.....	193
3.2.2 Caractérisations.....	195
3.2.3 Greffage.....	198
3.2.3.1 Méthode.....	198
3.2.4 Mesures de conduction protonique .....	202
3.2.5 Conclusion .....	204
<b>4 Conclusion Générale.....</b>	<b>205</b>
<b>5 Références .....</b>	<b>206</b>

<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>211</b>
---------------------------------	------------



**Introduction :**

**Membranes ionomères hybrides**  
**Conductrices protoniques**

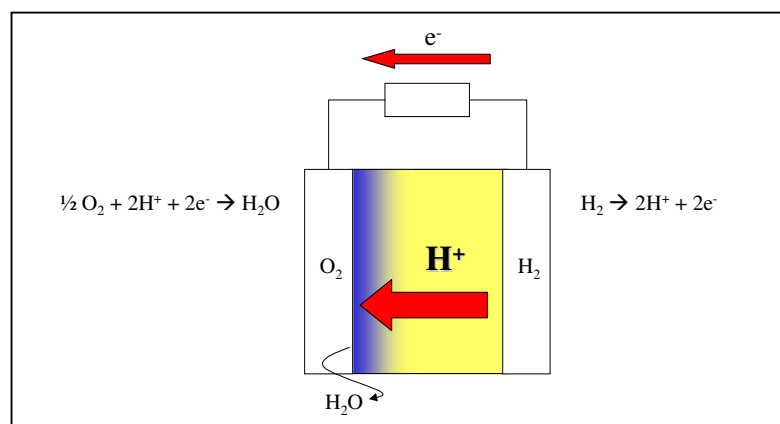
<b>1 Contexte général.....</b>	<b>3</b>
1.1 Les piles à combustible.....	3
1.2 Les membranes fluorées acides .....	5
1.3 Les mécanismes de conduction protonique.....	7
<b>2 Dispersion de charges insolubles .....</b>	<b>9</b>
2.1 Systèmes acide libre/ oxydes / polymères.....	10
2.2 Nanoparticules à surface acide .....	12
<b>3. Objectifs .....</b>	<b>14</b>
<b>4 Références .....</b>	<b>16</b>

# 1 Contexte général

## 1.1 Les piles à combustible

Les piles à combustibles sont des systèmes découverts par Sir William Grove en 1839. Elles représentent aujourd'hui un enjeu considérable dans le cadre du développement des énergies renouvelables peu polluantes. En effet, ces piles à combustibles fonctionnent à partir de l'oxydo-réduction de l'oxygène et d'un combustible, qui peut être de l'hydrogène ou tout autre produit capable d'être oxydable en hydrogène. Dans le cas de l'hydrogène le produit de la réaction est de l'eau. Dans le cas des autres combustibles, la réaction dégage également du dioxyde de carbone. Mais même dans ce cas, le rendement énergétique des piles à combustible étant bien supérieur à celui d'un moteur thermique à combustion directe, elles restent moins polluantes [1]. Ces piles ont donc un intérêt environnemental évident.

La réduction de l'oxygène se fait à la cathode tandis que l'hydrogène est oxydé à l'anode. Entre les deux compartiments, il faut un électrolyte qui peut être soit un conducteur protonique soit un conducteur anionique. Différents types de piles existent selon la nature de l'électrolyte (solide ou liquide), la température de fonctionnement et le type de conduction.



**Figure 1 :** Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à électrolyte conducteur protonique.

Les applications de telles piles sont nombreuses et elles sont intensément étudiées comme source d'énergie pour applications embarquées. Ainsi, les premiers prototypes de piles à combustibles au méthanol pour batterie de téléphone portable ont été présentés en 2003. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux piles à combustibles polymères (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC). Ce type de pile peut être envisagé comme source d'énergie embarquée pour un moteur de voiture électrique. Les premiers spécimens de ces

voitures électriques dotées d'une pile à combustible ont vu le jour en 1994 avec le modèle Necar 1 de Mercedes-Benz. Depuis, un grand nombre de véhicules expérimentaux ont été mis au point par les différents constructeurs automobiles.

Plusieurs modèles de voitures électriques à pile à combustible, mis au point entre 2000 et 2004, ont participé au Challenge Bibendum organisé par Michelin à Shanghai en octobre 2004.

Marque - Modèle - Année	Société
Audi - A2 - 2004	Audi AG
Mercedes - FCell A-Class - 2003	DaimlerChrysler
Michelin - Hy-Light - 2004	Michelin - PSI
Ford - Focus - 2001	Ford (SMT1)
Hyundai - Santa Fe - 2000	
Nissan - X-Trail FCV - 2003	Nissan Motor Co Ltd
Shanghai Fuel Cell Vehicle Powertrain Co. Ltd - Santana Fuel Cell Car - 2004	Tongji University Shanghai Fuel Cell Vehicle Powertrain Co.,Ltd.
Volkswagen - Touran - 2004	Volkswagen AG
GM/Opel - Zafira - 2003	General Motors
Jinghua (Beijing) Coach Co., Ltd. - TH6116FCEV-B - 2004	Tsinghua University
Ford - Focus - 2001	Ford (SMT1)
GM - Hy-Wire - 2002	General Motors
Start Two - Start Two-B - 2004	Tongji University Shanghai Fuel Cell Vehicle Powertrain Co.,Ltd.
Shenli (Shanghai) Technical Co., Ltd SLFC-Tourist-1 - 2004	Shenli (Shanghai) Technical Co., Ltd
Shenli (Shanghai) Technical Co., Ltd SLFC-Tourist-2 - 2004	Shenli (Shanghai) Technical Co., Ltd

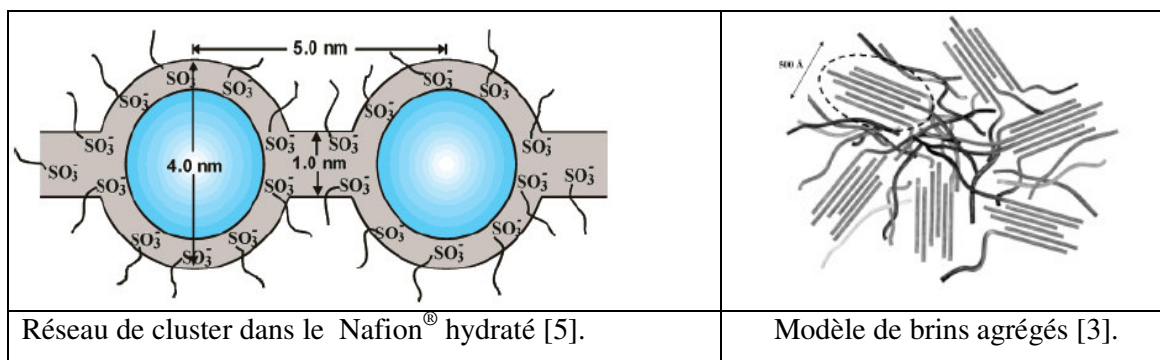
**Tableau 1 :** Participants au Challenge Bibendum 2004 dans la catégorie piles à combustibles à hydrogène.

La première voiture électrique à pile à combustible a été commercialisée par Honda en 2002 dans la région de Tokyo (modèle FCX). La première voiture équipée d'une pile à combustible de série devrait sortir en 2006 : la Toyota FCHV (Fuel Cell Hybrid Vehicle).

Hormis les problèmes de stockage de l'hydrogène, qui représentent à l'heure actuelle encore une vraie limitation à l'essor de ces piles à hydrogènes, les performances de ces piles ont encore besoin d'être améliorées. Pour des piles à électrolyte conducteur protonique applicables dans de tels systèmes, il faut une conductivité de l'ordre de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  en fonctionnement normal. Par ailleurs, il serait préférable de faire fonctionner ces piles à des températures de l'ordre de 150-200 °C pour activer les réactions aux électrodes. Cela permettrait notamment de diminuer l'empoisonnement des catalyseurs, de réduire la quantité de catalyseur nécessaire aux électrodes et donc le coût de fabrication de la pile. La résolution de ce problème n'est pas simple comme nous le verrons par la suite et les systèmes disponibles actuellement ne satisfont que partiellement le cahier des charges.

## 1.2 Les membranes fluorées acides

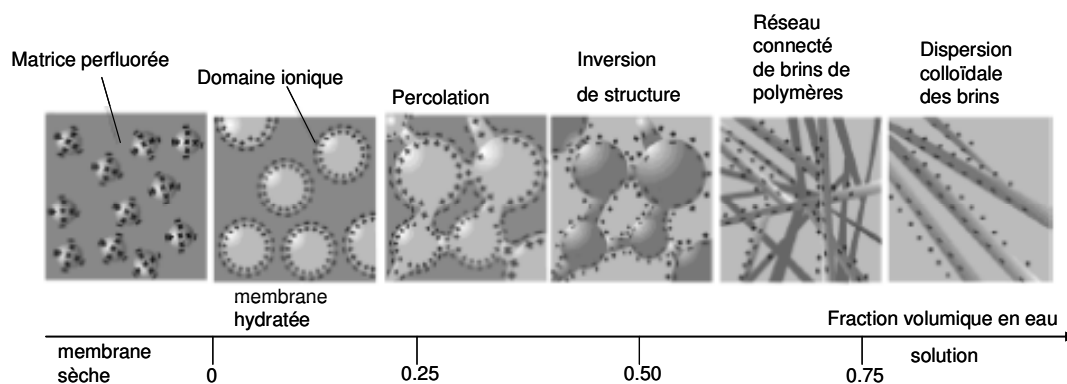
Dans les piles de type PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère. A ce jour, les membranes utilisées sont des polymères à squelette fluoré et portant des fonctions sulfonates (Nafion<sup>®</sup>, Aciplex<sup>®</sup>...). Les fonctions sulfonates étant très hydrophiles, elles permettent de piéger de l'eau à l'intérieur du réseau hydrophobe fluoré. De nombreuses études ont été faites sur le Nafion<sup>®</sup> afin de déterminer sa structure, encore mal appréhendée. Un premier modèle a été proposé par Eisenberg [2] selon lequel l'eau piégée dans la membrane s'organiserait en clusters nanométriques. Un modèle de nappe continue piégée dans un réseau de brins hydrophiles à cœur hydrophobe a été également envisagé par Rubatat *et al.* [3]. L'article de revue de Mauritz et Moore [4] a présenté l'état de l'art concernant la compréhension de la structure du Nafion<sup>®</sup>. Nous en retiendrons les quelques ordres de grandeurs suivants : le Nafion<sup>®</sup> en présence d'eau présente un réseau de clusters d'eau qui ont une taille caractéristique d'environ 4 nm. Ces clusters, séparés de 5 nm environ, sont reliés par des canaux d'1 nm d'épaisseur [5]. A une échelle supérieure, le Nafion<sup>®</sup> s'organise en tubes agrégés formant des agrégats d'une cinquantaine de nanomètres (Figure 2).



**Figure 2 :** Modèles de la morphologie du Nafion<sup>®</sup>.

Ces modèles de morphologie du Nafion<sup>®</sup> dépendent de son état d'hydratation comme l'a montré Gebel [6].

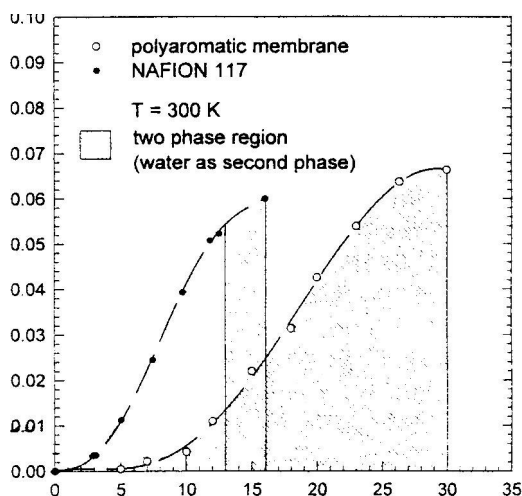




**Figure 3 :** Modèles de l'organisation morphologique continue des domaines ioniques dans le Nafion® lorsqu'on fait gonfler la membrane sèche avec de l'eau jusqu'à la dispersion en solution [6].

Bien que la structure et la morphologie du Nafion® soient complexes, la conductivité de ce polymère est remarquable à partir du moment où sa teneur en eau est suffisante. En effet, à 20 °C et équilibré avec une humidité relative de 80%, sa conductivité atteint  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ .

Cependant, cette conductivité dépend très fortement de la teneur en eau et diminue fortement par assèchement (Figure 4).



**Figure 4 :** Conduction protonique du Nafion® 117 en fonction du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$  dans la membrane d'après K.D. Kreuer [7].

Il est difficile de maintenir la teneur en eau à une valeur élevée. D'une part, ces piles doivent pouvoir fonctionner à des températures supérieures à 100 °C. D'autre part, des mesures d'imagerie par RMN du proton à gradient de champ ont montré que lors de la conduction protonique, le proton migre entouré en moyenne par 2 molécules d'eau.

Cet effet est dit «électro-osmotique » [8]. Ainsi lors du fonctionnement de la pile, la membrane va s'assécher à l'anode (d'où partent les protons). Ce phénomène n'est que partiellement compensé par la production d'eau à la cathode due à la réduction de l'oxygène. Cette cathode risque même d'être noyée. Ceci se traduit finalement par une perte de puissance aux fortes densités de courant.

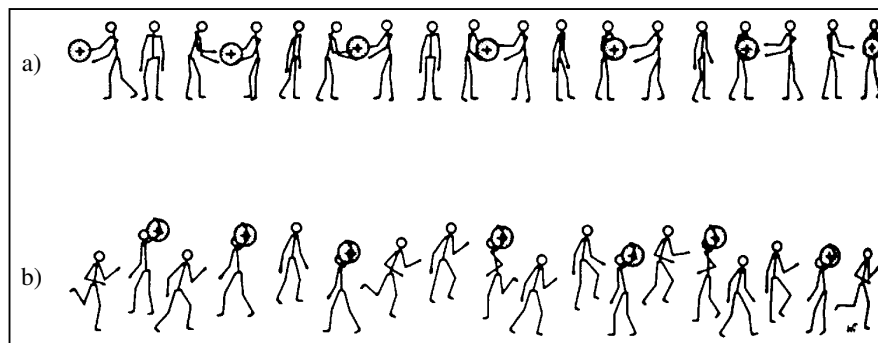
Les membranes perfluorées acides restent cependant largement utilisées dans les prototypes industriels car les problèmes d'assèchement peuvent être partiellement résolus en injectant des gaz humides dans les électrodes de la pile. Toutefois, la gestion des flux de ces gaz et de la température reste délicate. De plus, le Nafion<sup>®</sup> présente d'autres limites : ses propriétés mécaniques se dégradent aux températures supérieures à 100 °C, il présente une perméabilité au méthanol trop forte pour les systèmes méthanol aqueux/air et enfin son coût de revient reste trop élevé pour l'envisager dans des applications destinées au grand public.

Ainsi de nouvelles membranes conductrices protoniques ont donc été activement recherchées dans les dernières décennies afin de présenter une alternative au Nafion<sup>®</sup>. La mise au point de nouveaux systèmes répondant à l'ensemble des critères de ces membranes demande au préalable une compréhension des mécanismes de conduction protonique que nous allons exposer brièvement maintenant.

### 1.3 Les mécanismes de conduction protonique

Le proton est un cas particulier parmi les cations. En effet sa petite taille lui confère un très fort pouvoir polarisant qui l'empêche de diffuser librement au sein d'une matrice solide ou d'un électrolyte liquide. Il est donc en général lié plus ou moins fortement à un site basique qui joue le rôle de porteur de charges. La conduction protonique nécessite donc d'une part des donneurs de charges (typiquement des acides) et d'autre part des accepteurs de protons qui seront les porteurs de charges (typiquement des bases).

On peut distinguer le coefficient de diffusion du proton ( $D_{H^+}$  ou  $D_\sigma$ ) qui peut être déterminé à partir des mesures de conduction protonique et le coefficient de diffusion des porteurs de charges ( $D_P$ ).



**Figure 5 :** représentation schématique des mécanismes de conduction protonique : a) mécanisme de transport coopératif (Grotthus) b) mécanisme de transport véhiculaire. D'après K.D. Kreuer [9].

Deux types de mécanismes sont à considérer (Figure 5) :

- le mécanisme de transport véhiculaire :  $D_{H^+} \sim D_p$ . Les protons se déplacent entourés d'un nombre variable de porteurs/accepteurs. La contre-diffusion des accepteurs non protonés définit un courant de transport de charge.
- le mécanisme de transport coopératif (ou de Grotthus) :  $D_{H^+} \gg D_p$ . Les protons passent directement d'un porteur à l'autre qui deviennent alternativement donneurs et accepteurs. Il peut y avoir transport de charge même si les espèces acido-basiques ne diffusent pas. En revanche, ce mécanisme nécessite la réorientation de ces espèces par rotation et la destruction de liaisons hydrogènes.

La prédominance de l'un ou de l'autre de ces mécanismes est déterminée par les valeurs respectives de la fréquence de saut du proton le long d'une liaison hydrogène, de la vitesse de rotation des porteurs et de leur coefficient de diffusion [10].

Dans le cas du Nafion<sup>®</sup>, les porteurs de protons sont les molécules d'eau présentes dans la membrane.  $D_{H^+}$  peut être calculé à partir des mesures de conduction en utilisant la formule de Nernst-Einstein.  $D_{H_2O}$  est mesurable par RMN du proton à gradient de champ pulsé. Il est ainsi possible de montrer que la conduction protonique a lieu selon un mécanisme véhiculaire lorsque la membrane contient peu d'eau puis est dominée par une diffusion de type Grotthus lorsque la concentration de molécules d'eau devient suffisante [8].


Les molécules d'eau permettent donc la diffusion du proton en plus de la dissociation des groupements sulfonates. Ceci permet d'expliquer la variation de la conduction protonique des membranes perfluorées acides avec la teneur en eau dans la membrane.

Pour s'affranchir de cette dépendance, on peut imaginer un système qui réunisse à la fois des sites basiques accepteurs et des sites acides donneurs. La base permettrait à la fois la dissociation du donneur et le transport indépendamment de la présence d'eau [9].

Différentes voies ont été explorées dans la littérature. Une première voie consiste à complexer un acide (acide phosphorique ou sulfurique par exemple) par un polymère basique ou neutre [11-12-13]. Si de tels systèmes ont une conductivité très satisfaisante, ils présentent l'inconvénient majeur d'avoir des charges mobiles. En effet, les acides et/ou les bases, bien que complexés au polymère, restent libres et susceptibles de se dissoudre dans l'eau produite par la pile. Les propriétés de ces membranes peuvent donc se dégrader en fonctionnement. Il semble donc plus approprié de s'orienter vers des systèmes à charges fixes. On trouve, dans cette optique, de nombreuses études sur le greffage organique de fonctions acides sur des polymères. Cette méthode donne des polymères acides avec les avantages et les inconvénients du Nafion<sup>®</sup> [14].

## 2 Dispersion de charges insolubles

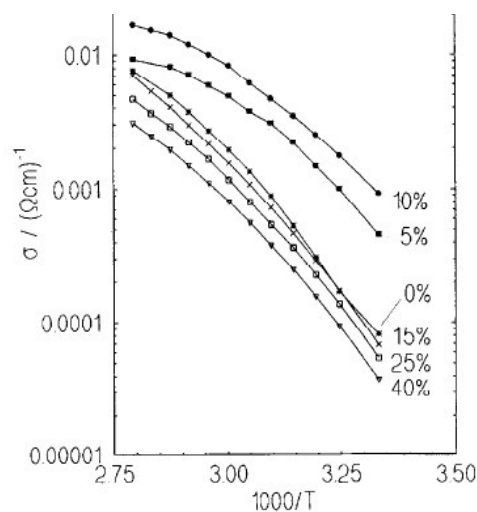
Pour obtenir des systèmes insensibles à l'immersion dans l'eau, il est envisageable de disperser dans un polymère des particules inorganiques insolubles. Notamment, les oxydes sont de bons candidats puisque leur surface présente un caractère acido-basique. En effet, la surface de ces oxydes est terminée par des groupements hydroxyles. Selon l'électronégativité de l'élément M formant l'oxyde, ces groupements hydroxyles peuvent avoir une acidité plus ou moins importante (Figure 6). L'oxygène peut aussi se comporter selon les cas comme une base de Lewis par l'intermédiaire de ses doublets non liants [15].

Force de l'acide	Degré d'oxydation	
	VII	HClO <sub>4</sub> , HMnO <sub>4</sub>
	VI	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , WO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> , H <sub>10</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
	V	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	IV	ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>
	III	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Figure 6 :** Evolution de l'acidité des oxydes en fonction du degré d'oxydation de l'élément composant l'oxyde.

## 2.1 Systèmes acide libre / oxydes / polymères

Deux possibilités découlent de ces propriétés de surface d'oxydes. Il est tout d'abord possible d'exploiter le caractère polarisant de ces surfaces qui va permettre d'aider la dissociation d'un autre acide et jouer ainsi le rôle d'accepteur de protons. Différentes études ont porté sur des dispersions d'acide phosphorique et de particules minérales dans un polymère [16]. Senadeera *et al.* [17] ont montré que l'addition de particules de silice de haute surface spécifique ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) permettait d'exalter les propriétés de conduction des systèmes acide phosphorique / PEI (Poly(éthylène imine) réticulé). Ainsi l'addition de 10% en masse de silice augmente la conductivité de plus d'un ordre de grandeur (elle passe de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $5.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Cette conductivité atteint alors des valeurs intéressantes pour les applications envisagées (Figure 7). Cette valeur de composition est le seuil de percolation de conductivité. Au-delà, la silice commence à bloquer les chemins de conduction et la conductivité chute et devient même inférieure à celle du système sans silice.

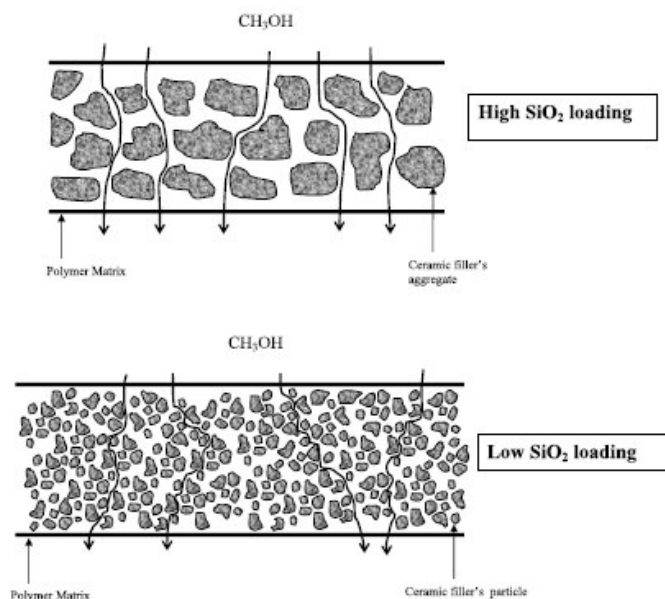


**Figure 7 :** Variation de la conductivité protonique en fonction de la température pour un système  $\text{H}_3\text{PO}_4$  / PEI ( $\text{PO}_4^{3-}$  / polymère = 1,5) avec différentes quantités de silice ajoutée [17].

D. Carrière [18] a synthétisé des systèmes  $\text{H}_3\text{PO}_4$  /  $\text{SiO}_2$  / Polyvinilidène Fluoré (PVDF) par croissance *in situ* dans le polymère organique. Pour un rapport  $\text{H}_3\text{PO}_4$  / PVDF donné, la conduction protonique des membranes  $\text{SiO}_2$  /  $\text{H}_3\text{PO}_4$  / PVDF est supérieure à celle des membranes  $\text{H}_3\text{PO}_4$  / PVDF.

S. Panero *et al.* [19] ont également étudié ce type de systèmes et ont obtenu une conductivité de  $3.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  pour une membrane  $\text{H}_3\text{PO}_4$  /  $\text{SiO}_2$  / PVDF avec 25% en masse de silice à

25°C. Ils ont par ailleurs montré l'influence de la quantité de charge minérale sur la diffusion du combustible (ici le méthanol) à travers la membrane polymère. En effet, lorsque la quantité de silice est faible, les particules sont plutôt bien dispersées mais la tortuosité augmente et le méthanol diffuse moins vite à travers la membrane que lorsque la quantité de silice est plus importante et que les particules sont agrégées (Figure 8). On retrouvera ce problème avec la cinétique de diffusion de l'eau dans des poudres à haute surface spécifique (chapitre 1, paragraphe 3.2.2).



**Figure 8 :** Rôle de la teneur en charges minérales sur la diffusion du méthanol à travers la membrane  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2/\text{PVDF}$  [19].

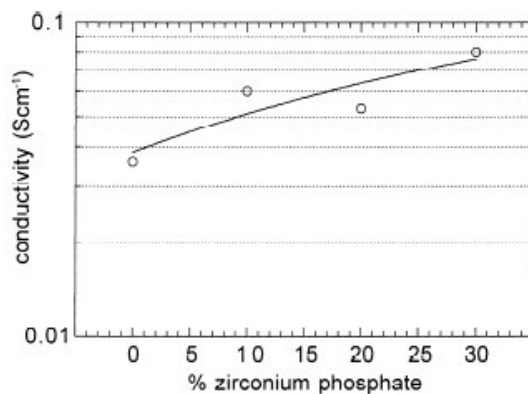
Par ailleurs, J.-C. Lassègues *et al.* [11] ont étudié des systèmes similaires aux systèmes présentés précédemment en ajoutant également un plastifiant. En effet, Zukowska *et al.* avaient mis en évidence l'influence de l'ajout de diméthylformamide (DMF) dans un système  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PVDF}$  et obtenu une conductivité de  $5.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à 20 °C [20]. A partir de cette constatation, Lassègues *et al.* ont étudié des systèmes quaternaires plastifiant / acide / charge minérale / polymère. Ils ont en particulier mis en évidence par spectroscopie Raman l'influence de la silice sur la dissociation de l'acide sulfurique dans un système  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / silice / PVDF en quantifiant les formes acido-basiques de l'acide sulfurique en fonction de la quantité de silice.

Ces systèmes acides / oxydes / polymères donnent des conductivités prometteuses. L'influence de l'oxyde sur la dissociation de l'acide semble indéniable. Il peut s'agir d'un rôle purement acido-basique puisque la surface des oxydes peut être acide ou basique (selon les

conditions de pH) et jouer le même rôle qu'un acide ou une base moléculaire. Cependant, dans ces systèmes l'acide « fort »  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est moléculaire et libre ce qui signifie qu'il peut être sensible à l'élution pendant le fonctionnement de la pile. Il faut donc envisager des systèmes avec des fonctions acido-basiques fixes.

## 2.2 Nanoparticules à surface acide

Les particules inorganiques peuvent, inversement, être utilisées comme donneurs de protons dans des systèmes particules/polymères où il n'y a pas d'acides moléculaires libres. Ainsi D. Jones *et al.* [21-22] ont étudié la dispersion de particules de phosphate de zirconium nanométriques dans du PEEK (polyetherketone). Le polymère est sulfoné, il porte donc les fonctions acides forts. Les particules de phosphate de zirconium ( $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) sont connues pour être de bons échangeurs de protons ainsi que de nombreux phosphates de métaux tétravalents [23]. Les systèmes obtenus présentent une excellente conductivité protonique : entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  (Figure 9). Il faut noter cependant que les membranes sont imprégnées d'acide phosphorique ce qui revient du coup aux systèmes précédents contenant des acides libres. De plus, la teneur en eau est très importante (humidité relative<sup>i</sup> est très forte) mais les auteurs n'ont pas étudié la dépendance en eau de ces systèmes.

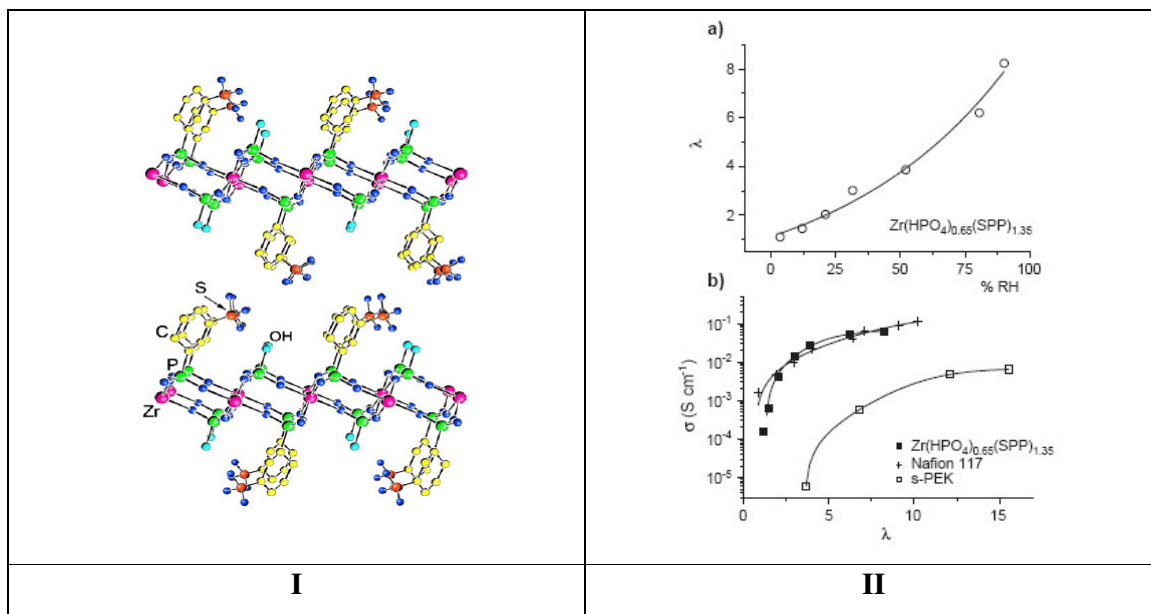


**Figure 9 :** Conductivité protonique de membranes hybrides de phosphate de zirconium dispersé dans du PEEK sulfoné à 100 °C et 98% d'humidité relative avec un pourcentage massique en phosphate de zirconium variable [21].

Les membranes sont immergées dans une solution d'acide phosphorique à 85% pendant 5 jours à 80 °C puis traitées dans l'eau à 100 °C pendant 4 heures [21].

<sup>i</sup> La notion d'humidité relative sera définie précisément dans la suite (Chapitre 2, paragraphe 4.1).

Comme nous l'avons vu précédemment, les phosphates de métaux tétravalents ont de bonnes propriétés d'échangeurs ioniques. Il est donc envisageable de les utiliser comme conducteurs protoniques. De nombreuses études existent sur ces composés. Alberti *et al.* ont largement étudié les phosphates et les phosphonates de zirconium [23]. Ils ont montré la possibilité de modifier la surface de précipités de phosphates de zirconium amorphes pour y introduire des fonctions sulfonates par exemple [24-25]. Ils ont mesuré notamment la conductivité protonique du phosphate de zirconium fonctionnalisé par l'acide sulfophénylphosphonique ( $\text{OP}(\text{OH})_2\text{-C}_6\text{-H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ ) et par l'acide méthanol phosphonique ( $\text{OP}(\text{OH})_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ). Cette conductivité protonique est de l'ordre  $10^{-3}\text{-}10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$  pour une humidité relative de 40% à comparer à la valeur de conductivité du phosphate de zirconium non fonctionnalisé qui est de  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  dans les mêmes conditions. Les auteurs ont étudié d'autres composés de même type c'est-à-dire des sulfophénylphosphonates de zirconium ou de titane amorphes. Ces composés sont stables thermiquement jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  et présentent tous de bonnes conductivités autour de  $10^{-2}\text{-}10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$  pour une humidité relative de 90% [26-27]. Ils ont également synthétisé des sulfophénylphosphonates de zirconium  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{2-x}(\text{ASPP})_x]$  avec la structure en feuillet  $\alpha$  [28].



**Figure 10 :** I Modèle structural et II a) Nombre de molécules d'eau par groupe acide sulfonique ( $\lambda$ ) en fonction de l'humidité relative, b) conductivité protonique en fonction de  $\lambda$  à  $100^\circ\text{C}$  [28].

Des essais de dispersion dans le PVDF ont également été réalisés par ces auteurs [29]. Ils ont ainsi préparé des membranes nanocomposites à partir de PVDF et de gels d'  $\alpha$ -



Zr(ASPP) dans le DMF. La meilleure conductivité ( $2.10^{-3}$  S.  $\text{cm}^{-1}$  à 120 °C, 90% d'humidité relative, 25% en masse de phosphonate de zirconium) est d'un ordre de grandeur inférieure à celle du même phosphonate de zirconium. Cependant, on ne peut pas introduire plus de 25% en masse de particules inorganiques sans altérer les propriétés mécaniques du matériau.

Ainsi, il est possible d'utiliser des particules minérales à surfaces acides comme donneurs de protons. De plus, il est possible de greffer des acides forts tels que des acides sulfoniques à la surface de ces particules afin d'exalter leurs propriétés de conduction. Nous avons vu le cas de particules de phosphates et de phosphonates de zirconium. Cependant, ces particules sont des précipités amorphes ou organisés en feuillets. Il est possible d'obtenir des systèmes à plus hautes surfaces spécifiques sur lesquels on pourra alors greffer un plus grand nombre de fonctions acides en utilisant des nanoparticules d'oxydes.

### 3. Objectifs

Ce travail s'est largement inspiré de celui de D. Carrière [30-31] qui a montré qu'il était possible d'utiliser les propriétés acido-basiques de la surface de nanoparticules d'oxyde de zirconium (la zircone,  $\text{ZrO}_2$ ) et de fonctionnaliser ces particules par des phosphonates. L'intérêt des nanoparticules est de pouvoir augmenter le rapport surface/volume et de disposer ainsi d'un grand nombre de fonctions de surfaces qu'il sera ensuite possible de modifier par greffage. Les oxydes de métal tétravalent présentent le meilleur compromis entre les propriétés d'acidité de surface (Figure 6), la stabilité au greffage et la résistance en milieu oxydo-réducteur. Parmi ces oxydes tétravalents, deux ont été étudiés : l'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium. La silice avait été envisagée mais il est difficile de réaliser un greffage par des phosphonates (la liaison n'est pas stable).

Le choix des phosphonates comme greffons s'appuie sur deux propriétés. D'une part, un phosphonate peut se lier de manière covalente au zirconium via une liaison  $\text{Zr-O-P}$  très stable comme le prouvent les synthèses de phosphates et phosphonates de zirconium [23-29]. D'autre part, la richesse de la chimie du phosphore va permettre d'obtenir des phosphonates aux fonctions variées notamment en ce qui concerne des fonctions fortement acides, des carboxyphosphonates ou des sulfophosphonates.

Nous avons poursuivi l'étude de D. Carrière sur la zircone nanométrique monoclinique puis nous avons mis au point un nouveau greffon organique. Le premier chapitre est donc consacré à la synthèse et la fonctionnalisation organique de la zircone monoclinique. Le

deuxième chapitre s'intéresse à la compréhension de la dynamique des protons à la surface de ces nanoparticules fonctionnalisées. Il s'agit de comprendre la dynamique locale à l'échelle moléculaire par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . En effet, les mesures de conductivité permettent de quantifier un mouvement sur longues distances mais ne permettent pas de comprendre la dynamique locale ni de déterminer les types de mécanismes de transport du proton mis en jeu. Enfin, le troisième chapitre est consacré d'une part à l'étude de l'influence du cœur des particules par changement de l'élément tétravalent de l'oxyde ou par changement de la phase cristalline de la zircone et d'autre part à l'étude de l'effet de l'anisotropie des nano-objets sur la conduction.

## 4 Références

- [1] K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and their applications" VCH (1996).
- [2] A. Eisenberg, "Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach", Macromolecules, 3, 147 (1970).
- [3] L. Rubatat, A.L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, "Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion.", Macromolecules, 35, 4050 (2002).
- [4] K.A. Mauritz and R.B. Moore, "State of Understanding of Nafion", Chemical Review, 104, 4535 (2004).
- [5] W.Y. Hsu, T.D. Gierke, "Ion-transport and clustering in nafion perfluorinated membranes", Journal of Membrane Science, 13, 307 (1983).
- [6] G. Gebel, "Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution", Polymer, 41, 5829 (2000).
- [7] K.D. Kreuer, "On the development of proton conducting materials for technological applications." Solid State Ionics, 97, 1 (1997).
- [8] T. Zawodzinski, T. Springer, F. Uribe and G. Shimshon, "Characterization of polymer electrolytes for fuel cells applications", Solid State Ionics, 60, 199 (1993).
- [9] K.D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, "Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors.", Angewandte Chemie International Edition English, 21, 208 (1982).
- [10] K.D. Kreuer, "Proton conductivity : materials and applications.", Chemistry of Materials, 8, 610 (1996).
- [11] J.-C. Lassègues, J. Grondin, M. Hernandez, B. Marée, "Proton conducting polymer blends and hybrid organic inorganic materials", Solid State Ionics, 145, 37 (2001).
- [12] G. Zukowska, M. Rogowska, A. Wojda, E. Zygadlo-Monikowska, Z. Florjanczyk, W. Wieczorek, "The effect of solvent and proton donor type in the conductivity and physico-chemical properties of poly(vinylidene fluoride)-based proton conducting gel electrolytes.", Solid State Ionics, 136, 1205 (2000).
- [13] J. Wainright, J. Wang, D. Weng, R. Savinell, M. Litt, "Acid-doped membranes." US 5,525,436 (1996).
- [14] B. Bauer, D. Jones, J. Rozière, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Masselini, A. Periao, S. Besse, E. Ramunni "Electrochemical characterisation of sulfonated polyetherketone membranes", Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 3, 98 (2000).
- [15] J.-P. Jolivet, « De la solution à l'oxyde », Interéditions / CNRS Editions, Paris (1994).

- [16] J.-C. Lassègues Review in Ph. Colomban (Ed.), Proton Conductors, Cambridge University Press, 311 (1992).
- [17] G.K.R. Senadeera, M.A. Careem, S. Skaarup, K. West, "Enhanced ionic conductivity of poly(ethylene imine) phosphate", Solid State Ionics, 85, 37 (1996).
- [18] D. Carrière, P. Barboux, F. Chaput, O. Spalla, J.-P. Boilot, "Enhanced connectivity in hybrid polymers", Solid State Ionics, 145, 141 (2001).
- [19] S. Panero, F. Ciuffa, A. D'Epifano, B. Scrosati, "New Concepts for the development of lithium and proton conducting membranes", Electrochimica Acta, 48, 2009 (2003).
- [20] G. Zukowska, M. Rogowska, E. Weczkowska, W. Wieczorek, "Proton conducting polymer gel electrolytes", Solid State Ionics, 119, 289 (1999).
- [21] B. Bonnet, D.J. Jones, J. Rozière, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, D. Bauer, A. Peraio, E. Ramunni, "Hybrid organic-inorganic membranes for medium temperature fuel cell", Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 3, 87, (2000).
- [22] D. J. Jones, J. Rozière, "Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications", Journal of Membrane Science, 185, 41 (2001).
- [23] G. Alberti, M. Casciola, "Phosphates and phosphonates of tetravalent metals as protonic conductors", in : Ph. Colomban (Ed.), Proton Conductors, Cambridge University Press, Cambridge, 238 (1992).
- [24] G. Alberti, M. Casciola, U. Constantino, A. Peraio, E. Montoneri, "Protonic conductivity of layered zirconium phosphonates containing  $-SO_3H$  groups. I. Preparation and characterization of a mixed zirconium phosphonate of composition  $Zr(O_3PR)_{0.73}(O_3PR')_{1.27} \cdot nH_2O$  with  $R = -C_6H_4-SO_3H$  and  $R' = -CH_2-OH$ ", Solid State Ionics, 50, 315 (1992).
- [25] G. Alberti, M. Casciola, R. Palombari, A. Periao, "Protonic conductivity of layered zirconium phosphonates containing  $-SO_3H$  groups. II. Ac. conductivity of zirconium alkyl-sulfophenyl phosphonates in the range 100-200°C, in the presence or absence of water vapour." Solid State Ionics, 58, 339 (1992).
- [26] G. Alberti, U. Constantino, M. Casciola, S. Ferroni, L. Massinelli, P. Staiti, "Preparation, characterization and proton conductivity of titanium phosphate sulfophenylphosphonate", Solid State Ionics, 145, 249 (2001).
- [27] G. Alberti, M. Casciola, E. D'Alessandro, M. Pica, "Preparation and proton conductivity of composite ionomeric membranes obtained from gels of amorphous zirconium phosphate sulfophenylphosphonates in organic solvents", Journal of Materials Chemistry, 14, 1910 (2004).

- [28] G. Alberti, M. Casciola, A. Donnadio, P. Piaggio, M. Pica, M. Sisani, "Preparation and characterisation of  $\alpha$ -layered zirconium phosphate sulfophenylphosphonates with variable concentration of sulfonic groups", Solid State Ionics, 176, 2893, (2005).
- [29] M. Casciola, G. Alberti, A. Ciarletta, A. Cruccolini, P. Piaggio, M. Pica, "Nanocomposite membranes made of zirconium phosphate sulfophenylphosphonate dispersed in polyvinylidene fluoride : Preparation and proton conductivity", Solid State Ionics, 176, 2985 (2005).
- [30] D. Carrière, M. Moreau, K. Lahlil, P. Barboux, J.-P. Boilot, "Proton conductivity of colloidal nanometric zirconium phosphates", Solid State Ionics, 162-163, 185, (2003).
- [31] D. Carrière, M. Moreau, P. Barboux, J.-P. Boilot and O. Spalla, "Modification of the surface properties of porous nanometric zirconia particles by covalent grafting", Langmuir, 20 (8), 3449 (2004).

## **Chapitre I**

# **Synthèse et fonctionnalisation de zircone**

<b>1 Synthèse de nanoparticules de zircone monoclinique .....</b>	<b>21</b>
1.1 Synthèse .....	22
1.2 Caractérisations morphologiques .....	24
1.2.1 Microscopie électronique en transmission .....	24
1.2.2 Diffusion dynamique de la lumière.....	24
1.2.3 Diffraction des rayons X .....	26
1.3 Surface des particules primaires.....	29
1.3.1 Nature de la surface.....	29
1.3.2 Quantification des espèces de surface.....	31
1.4 Porosité du système .....	39
1.4.1 Thermoporométrie .....	40
1.4.2 Bilan des porosités et surfaces spécifiques obtenues par différentes méthodes.....	44
1.5 Conclusion.....	45
<b>2 Greffage covalent de phosphonates à la surface de la zircone .....</b>	<b>46</b>
2.1 Introduction .....	46
2.2 Greffage covalent de l'acide phosphorique.....	47
2.2.1 Traitement du colloïde .....	47
2.2.2 Caractérisation du greffage.....	47
2.2.3 Conductivité protonique .....	50
2.3 Greffage covalent à l'ASPP .....	51
2.3.1 Caractérisation du greffage.....	51
2.3.2 Conductivité protonique .....	52
<b>3 Fonctionnalisation organique de la surface de zircone par l'ASFP .....</b>	<b>54</b>
3.1 Synthèse organique de l'acide sulfodifluorométhylphosphonique (ASFP).....	54
3.1.1 Réaction de Michaelis-Arbuzov .....	55
3.1.2 Sulfonation par la dithionite .....	56
3.1.3 Oxydation au peroxyde d'hydrogène de la fonction sulfite en sulfonate.....	58
3.1.4 Hydrolyse des fonctions butyles .....	59
3.2 Greffage covalent de l'ASFP sur la surface de zircone .....	60
3.2.1 Evaluation du taux de greffage .....	61
3.2.2 Influence du pH sur le taux de greffage .....	65
3.2.3 Mise en évidence de la covalence du greffage .....	67
3.3 Caractérisation du matériau greffé.....	69
3.3.1 Taille et forme des pores de la poudre greffée .....	70
3.3.2 Adsorption de l'eau à la surface de la poudre .....	72
3.3.3 Cinétique de diffusion de l'eau dans la poudre .....	75
3.4 Conductivité protonique du matériau .....	77
<b>4 Conclusions.....</b>	<b>81</b>
<b>5 Références.....</b>	<b>82</b>

Ce chapitre s'intéresse à la synthèse de nanoparticules acides et à leur greffage. Ces particules seront caractérisées avant et après greffage. En particulier, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de la surface de ces particules afin de mieux comprendre le greffage. D'autre part, l'étude de la porosité de la poudre greffée et de la cinétique de diffusion de l'eau dans cette porosité nous permettra de comprendre la dynamique des protons et donc les phénomènes de transport qui seront développés dans le chapitre 2.

## **1 Synthèse de nanoparticules de zircone monoclinique**

Le choix d'utiliser des nanoparticules d'oxyde de zirconium a été discuté précédemment mais de nombreuses synthèses de zircone nanométrique sont décrites dans la littérature. Les particules que nous retiendrons devront avoir une bonne résistance chimique notamment au greffage. Pour avoir cette qualité, les particules devront être bien cristallisées sinon elles se redissolvent rapidement en présence d'acide phosphorique pour former des phosphates. Par ailleurs, il est nécessaire d'avoir les particules les plus petites possibles afin de disposer d'une surface la plus grande possible et donc de pouvoir greffer un grand nombre de fonctions acides.

Différentes voies de synthèse de zircone ont été explorées. Nous retiendrons en particulier les synthèses par thermohydrolyse d'acétate de zirconium. En effet, cette voie a l'avantage de donner des particules à cœurs stables chimiquement qui ne se dissoudront pas lors d'étapes de greffages. En revanche les autres méthodes, comme l'hydrolyse ménagée d'alcoxydes de zirconium [1] ou l'hydrolyse forcée de sels de zirconium [2] ne nous ont pas permis d'obtenir des espèces stables au greffage. S.A. Matchett a proposé en 1991 la synthèse de colloïdes de zircone monoclinique par traitement hydrothermal d'un mélange d'acétate de zirconium, d'acide acétique et d'eau [3]. Selon les paramètres de la réaction, la taille des particules varie entre 60 nm et 180 nm. De plus, I. Charissou et H. Vesteghem ont montré que la thermohydrolyse d'un complexe d'acétate de zirconium en présence d'eau et d'acide acétique donne des nanoparticules qui sont des agglomérats de cristallites de  $\text{ZrO}_2$  monoclinique [4-5]. La taille des particules primaires varie entre 5 nm et 15 nm.



## 1.1 Synthèse

D. Carrière a optimisé une synthèse de nanoparticules de zircone monoclinique [6-7] à partir du protocole de Matchett [3]. Il a montré l'influence des différents paramètres de la synthèse (durée du traitement thermique et effet des concentrations) sur la taille des particules. La zircone utilisée ensuite pour les greffages a été synthétisée suivant ce protocole optimisé.

- Synthèse :

Le mélange de 10 mL d'acétate de zirconium (solution Aldrich commerciale dans l'acide acétique dilué contenant 15% en masse de Zirconium) dans 12,5 mL d'acide acétique pur et 9,5 mL d'eau distillée est agité à température ambiante pendant une demi-heure. La solution est parfaitement limpide à température ambiante<sup>i</sup> et a un pH de 2,1. Le mélange est versé dans un autoclave, porté à 170 °C pendant 3 heures. La solution subit la montée et la descente en température.

Une étude sur des tubes scellés placés dans un bain d'huile nous a permis de constater visuellement qu'il existait une température critique de  $170\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  au dessous de laquelle il n'apparaît pas de solution colloïdale. Par contre au dessus de cette température, les particules apparaissent très rapidement et la cinétique de leur apparition semble plutôt liée à l'inertie thermique et à l'homogénéité de température dans l'échantillon. On a donc un phénomène de germination spontanée avec une barrière de nucléation.

- Purification :

En fin de réaction, la solution récupérée dans l'autoclave est très diffusante à l'œil. Cette solution contient les particules de zircone ainsi que de l'acétate de zirconium non réagi. Cet acétate de zirconium doit être éliminé avant le greffage afin d'éviter sa précipitation avec les phosphonates qui seront ajoutés par la suite. La solution est donc centrifugée à 11000 tours par minute pendant une heure. Le surnageant est éliminé et le dépôt agrégé au fond des tubes est ensuite redispersé dans le même volume d'eau que le volume de surnageant éliminé. Après élimination du dernier surnageant, les particules sont redispersées une dernière fois pour obtenir la solution colloïdale purifiée. Les surnageants sont caractérisés par leur pH et par un test de précipitation à l'acide phosphorique. Tant qu'il reste de l'acétate de zirconium, un

---

<sup>i</sup> Cette limpidité n'évolue pas à température ambiante même après plusieurs jours. Les particules ne se forment donc pas sans activation thermique.

précipité de phosphate de zirconium apparaît dès l'addition de quelques gouttes d'acide phosphorique. Il faut 6 cycles de centrifugation-redispersion pour obtenir la solution purifiée ce qui se traduit par un surnageant ne contenant plus d'acétate de zirconium et ayant un pH compris entre 3 et 4. Le rendement final est alors assez faible puisque les centrifugations entraînent forcément une perte de produit et elles deviennent de moins en moins efficaces au fur et à mesure des cycles. De plus ces centrifugations ont tendance à sélectionner les agrégats les plus gros.

- Evolution du rendement de réaction avec le temps de réaction :

Le rendement de réaction a été évalué par analyse des surnageants de la façon suivante : le surnageant est d'abord séché à l'étuve à 100 °C. Puis la poudre ainsi obtenue est calcinée à 1000 °C pendant 4 heures afin que la poudre récupérée soit entièrement convertie en zircone monoclinique ce qui est confirmé par diffraction aux rayons X.

Le rendement de la synthèse optimisée par D. Carrière est de 60%. Nous avons étudié l'influence du temps de réaction sur le rendement de la synthèse, tous les autres paramètres restant inchangés, notamment la température de réaction est toujours de 170 °C et la synthèse est toujours réalisée en autoclave.

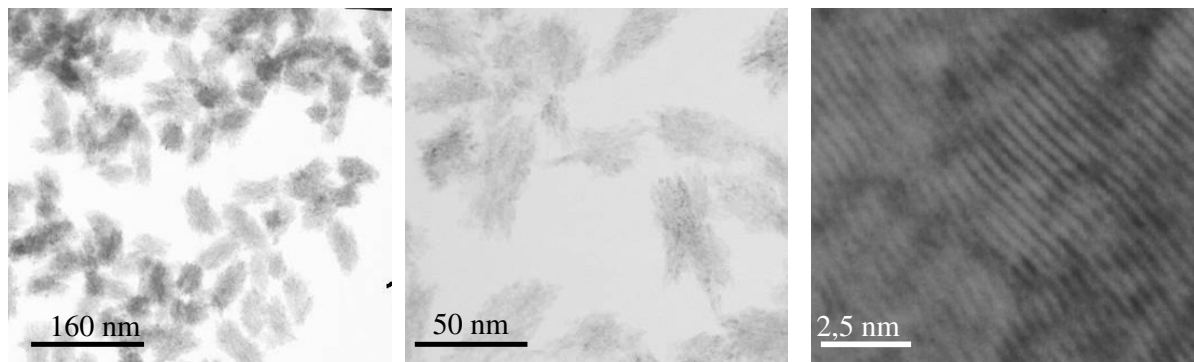
<b>Temps de réaction</b>	3 h	6 h	9 h	12 h
<b>Rendement de synthèse</b>	60 %	97 %	98 %	99 %
<b>Taille des particules primaires</b> (à partir des largeurs de pics des diagrammes de rayons X)	5 nm	5 nm	5 nm	5 nm
<b>Taille des agrégats</b> (mesures de diffusion de la lumière)	67 nm	69 nm	69 nm	68 nm

**Tableau 1 :** Influence du temps de réaction sur le rendement de réaction, la taille des particules primaires et la taille des agrégats.

Le temps de réaction entre 3 h et 12 h n'influence pas la taille des particules primaires ni celle des agrégats. En revanche, le rendement de réaction augmente fortement dès 6 heures de réaction. Ainsi, le temps de réaction optimal est de 6 heures.

## 1.2 Caractérisations morphologiques

### 1.2.1 Microscopie électronique en transmission



**Figure 1 :** Microscopie électronique en transmission du colloïde de zircone.

La microscopie électronique en transmission<sup>ii</sup> montre des particules de forme ovoïde de 60 nm de long (Figure 1). Ces ovoïdes semblent relativement monodisperses. Un grossissement plus fort met en évidence la présence de grains primaires. En fait, ces particules primaires de petite taille forment des agrégats de 60 nm. Mais ces images de microscopie électronique ne permettent pas de déterminer la taille de ces particules primaires qui sera déterminée par diffraction des rayons X. Par ailleurs, cette microscopie ne donne pas nécessairement l'image des particules en solution puisque la solution est séchée lorsqu'elle est déposée sur la grille de microscopie. Cependant, la diffusion dynamique de la lumière va permettre de mesurer le rayon hydrodynamique moyen des particules en solution ce qui permettra de connaître au moins la taille des agrégats en solution.

### 1.2.2 Diffusion dynamique de la lumière

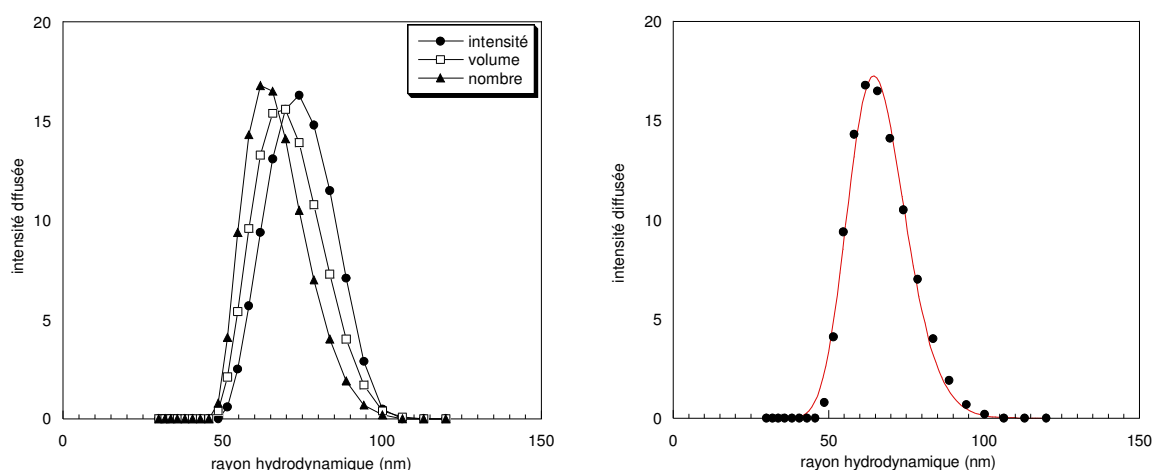
La diffusion dynamique de la lumière a été réalisée sur un PCS Malvern 4700 fonctionnant avec une raie d'Argon à 488 nm. Les mesures ont été réalisées à un angle fixe de 90° dans une cuve rectangulaire. Une fonction d'auto-corrélation de la fonction intensité  $I(t)$  permet de relier l'intensité diffusée par une particule et son coefficient de diffusion via la relation de Stokes. La grandeur mesurée est le rayon hydrodynamique qui tient compte de la couche de solvation en surface des particules, et donne donc une valeur supérieure à la taille réelle des objets. Il est donc nécessaire de diluer la suspension afin de ne pas restreindre les

---

<sup>ii</sup> Effectuée par Patricia Beaunier au service de Microscopie, Paris VI.

couches de solvation des particules. En pratique, deux à trois gouttes de la solution colloïdale à 0,2 mol/L sont diluées dans 2 mL d'eau distillée.

La mesure est ensuite analysée par la méthode « Contin ». Trois types d'analyses sont ensuite possibles : en intensité, en volume et en taille. L'analyse en intensité trace l'intensité diffusée en fonction de la taille et favorise les grosses particules puisque le signal diffusé sera plus intense pour ces particules. L'analyse en nombre favorise les particules les plus nombreuses, souvent les plus petites. Enfin, l'analyse en volume est une bonne moyenne des deux précédentes. Dans le cas de particules monodisperses ayant donc une faible distribution en taille, les trois analyses donnent des résultats très proches.



Tracés en intensité, nombre et volume.

Tracé en nombre avec modélisation.

**Figure 2 :** Mesure de diffusion dynamique de la lumière sur le colloïde de  $\text{ZrO}_2$  purifié très dilué<sup>iii</sup>.

La modélisation des courbes par une fonction dite de « log normale »<sup>iv</sup> fournit les informations :

Analyse	Intensité	Volume	Nombre
<b>Rayon Hydrodynamique</b>	73 nm	68 nm	66 nm
<b>Déviation standard</b>	0,146	0,152	0,141

**Tableau 2 :** Comparaison des rayons hydrodynamiques et de la déviation standard de la distribution obtenus avec les trois méthodes d'analyse.

<sup>iii</sup> Quelques gouttes sont introduites dans 2 mL d'eau distillée. Le milieu ne doit plus être diffusant à l'œil. Le solvant est ici l'eau, son indice de réfraction de 1,33 et sa viscosité de 0,89 cP ( $= 8,9 \cdot 10^{-4}$  Pa·s) sont nécessaires pour le tracé.

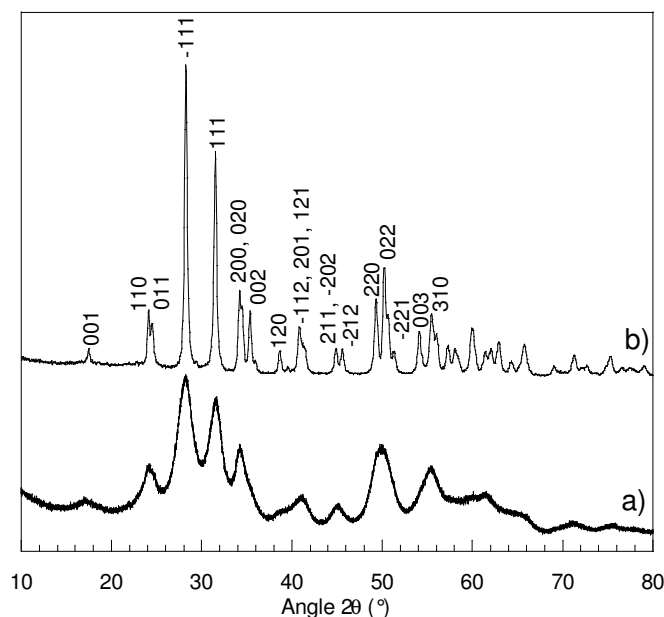
<sup>iv</sup> La fonction log normale s'écrit :  $P(d) = P(d_0) \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2\left(\frac{d}{d_0}\right)\right)$  où  $P(d)$  est la probabilité d'avoir une particule de rayon hydrodynamique  $d$ ,  $d_0$  la taille la plus probable et  $\sigma$  est la déviation standard de la distribution.

Dans notre cas, les trois méthodes sont cohérentes entre elles, ce qui prouve que les particules sont plutôt monodisperses. Le rayon hydrodynamique moyen est de 70 nm. La déviation standard de la distribution donne également une idée de la dispersité.

Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les résultats de la microscopie électronique en transmission. Cependant dans les deux cas, nous avons mis en évidence la taille des agrégats et non celle des particules primaires.

### 1.2.3 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été effectués sur poudre en configuration Bragg-Brentano sur un diffractomètre Philips X'Pert à anode de cuivre. La longueur d'onde de la raie  $K_{\alpha 1}$  à considérer est de 1,5417 Å.



**Figure 3 :** Diagramme de diffraction des rayons X de a) la poudre obtenue après séchage à l'étuve à 100 °C pendant une nuit du colloïde, b) de la poudre obtenue après calcination à 1000 °C pendant 4h.

Les pics obtenus sur le diagramme de rayons X de la poudre séchée (présenté sur la Figure 3 a)) sont larges ce qui veut dire que les longueurs de cohérence et donc les domaines cristallins sont petits. Le diagramme obtenu après calcination du produit à 1000°C montre le diagramme de diffraction de la structure de la zircone monoclinique<sup>v</sup> de groupe d'espace  $P2_1/a$ .

<sup>v</sup> Les indexations ont été faites à partir de la fiche 37-1484 de la base de données de cristallographie, JCPDS-International Center for Diffraction Data 1997. Ref : H. McMurdie et al., Powder Diffraction, 1, 275 (1986).

Cette structure est aussi celle obtenue avant calcination mais les pics étant très élargis, certains n'apparaissent pas distinctement.

L'élargissement des pics peut être dû d'une part à la taille finie des domaines cristallisés (cette taille est aussi appelée longueur de cohérence) d'autre part à la déformation de la maille cristalline. Cette déformation intervient d'autant plus que le système est contraint. La formule permettant d'accéder à ces différents paramètres peut être obtenue par différentiation de la loi de Bragg et s'écrit :

$$\frac{(\beta_{\text{mes}} - \beta_0)\cos(\theta)}{K\lambda} = \frac{1}{D} + k\varepsilon \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \quad (1)$$

où :

- $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement produit dans le diffractomètre. Dans notre cas on a une anode de cuivre, dont on ne considère que le rayonnement  $K_{\alpha 1}$  de longueur d'onde 1,5417 Å.
- $\beta_{\text{mes}}$  est la largeur à mi-hauteur (ramenée en radians) du pic de diffraction à l'angle  $\theta$ . Cette largeur à mi-hauteur est déterminée par modélisation des pics à l'aide du logiciel PC-APD de Philips.
- $\beta_0$  est la résolution de l'appareil. Cette valeur est en fait la limite de précision de l'appareil. Cette résolution vaut 0,1°. Ce paramètre va entrer en jeu surtout pour des pics fins. Dans le cas de domaines cristallisés de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, la largeur des pics est de l'ordre de 1° et la résolution de l'appareil devient négligeable.
- $D$  est la longueur de diffraction cohérente, c'est-à-dire la taille des domaines cristallisés ou cristallites. En pratique, cette taille peut correspondre à la taille des particules primaires, notamment dans le cas de nanoparticules cristallisées.
- $\varepsilon$  est le taux de déformation de la maille. Cette déformation est d'autant plus importante que le système est contraint. Dans le cas de nos poudres, le système est suffisamment peu contraint pour que ce terme soit proche de 0.
- $K$  est la constante de Scherrer. Elle traduit un facteur de forme. Ainsi pour des particules sphériques, cette constante sera prise égale à 0,9.

Ensuite, on peut soit tracer un diagramme de Williamson-Hall qui consiste à tracer  $\beta \cos(\theta)/K\lambda$  en fonction de  $\sin(\theta)/\lambda$ . L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue est alors l'inverse de la longueur de cohérence. Ce tracé n'a de sens que si suffisamment de pics sont résolus et si les objets cristallisés sont isotropes.

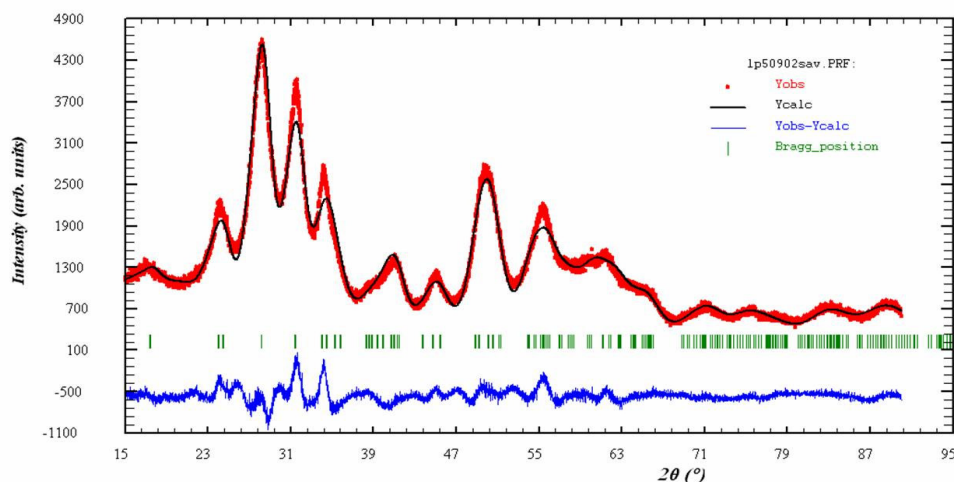
Dans le cas de la zircone monoclinique, la taille des domaines cristallisés sera déterminée par la formule de Scherrer. En effet, seuls deux pics sont des pics simples : le pic (-111) à  $28^\circ$  et le pic (111) à  $31^\circ$ , ce qui est insuffisant pour tracer une droite. Les autres pics sont des pics multiples comportant plusieurs raies de diffraction et ils sont trop peu résolus pour pouvoir les modéliser correctement et obtenir une largeur à mi-hauteur correcte. Les résultats sont les suivants :

Indexation du pic	Position du pic	Largeur à mi hauteur	Taille des domaines
-1 1 1	$28^\circ 13'$	$1,795^\circ$	5 nm
1 1 1	$31^\circ 54'$	$1,354^\circ$	7 nm

**Tableau 3 :** Taille des cristallites déterminée par la formule de Debye-Scherrer.

Les domaines cristallisés ont une taille de l'ordre de 5 nm. De plus, ces résultats sont cohérents avec les résultats de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), effectuée sur la solution colloïdale, présentés par D. Carrière [7]. En effet, ces diagrammes montraient la présence de deux interfaces caractéristiques correspondant à des tailles d'objet de 60 nm et de 5 nm.

De plus, l'affinement par la méthode de Rietveld [8] (Figure 4) de la structure à l'aide du logiciel FullProf 2005<sup>vi</sup>, met en évidence que le diagramme expérimental ne contient bien que de la zircone monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/a$ .



**Figure 4 :** Comparaison entre le diagramme de diffraction des rayons X expérimental et celui affiné par la méthode de Rietveld.

<sup>vi</sup> Juan Rodríguez-Carvajal and Thierry Roisnel, FullProf.98, Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction, International Union for Crystallography, Newsletter N°20 (May-August) Summer 1998

*En conclusion, la synthèse optimisée par D. Carrière fournit des particules primaires cristallisées de zircone monoclinique de 5 nm. Ces particules sont agrégées en agrégats de 60 nm, ces agrégats étant bien monodisperses.*

Nous allons maintenant nous intéresser à la caractérisation de la surface de ces particules primaires.

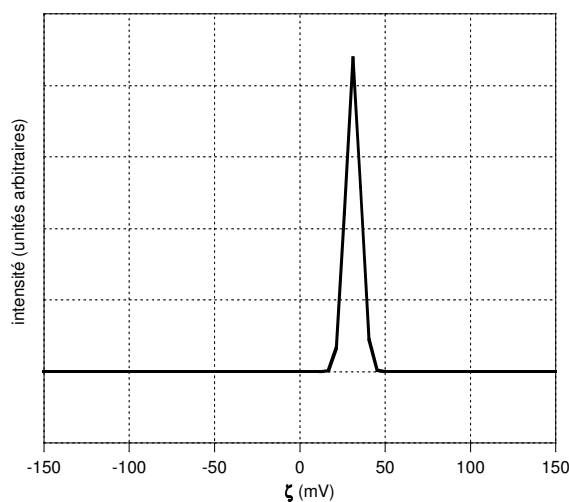
### 1.3 Surface des particules primaires

#### 1.3.1 Nature de la surface

La charge de surface des particules redispersées dans l'eau pure a été déterminée par une mesure de potentiel zêta (Figure 5) réalisée sur un Malvern Zetasizer 5000. La mobilité des particules est mesurée par électrophorèse. Le potentiel zêta est déduit de la mobilité à l'aide de la relation suivante :

$$\zeta = \frac{4\pi\mu\eta}{\varepsilon}$$

avec  $\eta$  la viscosité du solvant (1 cp pour l'eau) et  $\varepsilon$  sa constante diélectrique (80 pour l'eau).



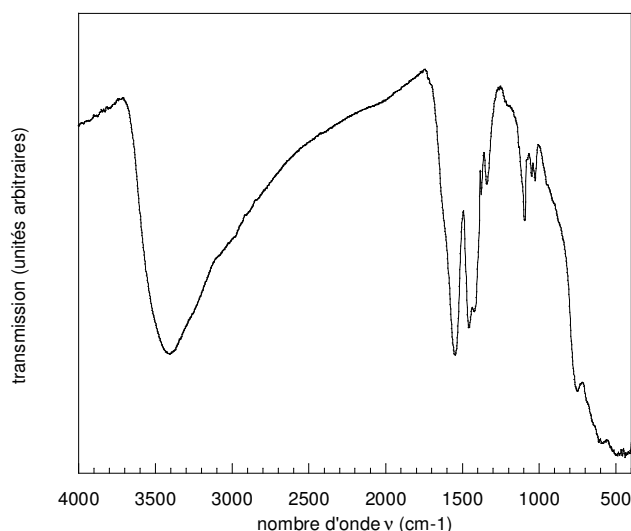
**Figure 5 :** mesure de potentiel zêta  $\zeta$  des particules colloïdales de zircone. La solution a été diluée et a un pH de 4,6.

Le potentiel de surface des particules, nommé potentiel zêta, dépend fortement de la concentration et du pH. Le potentiel zêta obtenu est de +30 mV à pH = 4,6. La surface des particules est donc positive. Etant donné que le pH de la solution est inférieur à 6,1 qui est la



valeur du point isoélectrique mesuré par D. Carrière<sup>vii</sup> sur les particules de zircone synthétisées dans les mêmes conditions, il est normal que la surface soit chargée positivement.

Nous avons déterminé la charge de surface des particules primaires, cette valeur prend en compte les espèces éventuellement adsorbées ou complexées en surface et qui peuvent provenir du solvant de synthèse ou des précurseurs eux-mêmes (lorsqu'ils sont ioniques). Dans notre synthèse, les espèces adsorbées ne peuvent être que des acétates ou de l'acide acétique puisque le précurseur est de l'acétate de zirconium et que la synthèse est effectuée en milieu acide acétique. La spectroscopie Infra Rouge va donc nous permettre de mettre en évidence la présence éventuelle de ces acétates ou d'acide acétique. L'appareil de spectroscopie Infra Rouge utilisé est un Bomem MB100 à transformée de Fourier muni d'un détecteur DTGS 2 mm. En routine, pour des spectres en transmission, il est utilisé entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  sous atmosphère d'azote.



**Figure 6 :** Spectre Infra Rouge en transmission des particules de zircone purifiées et séchées.

La Figure 6 présente le spectre d'absorption infra rouge en transmission des particules de zircone séchées. On observe une forte vibration à 3450  $\text{cm}^{-1}$  associée à des vibrations d'élongation  $\text{-OH}$  alors que la vibration de déformation associée à l'eau (1620  $\text{cm}^{-1}$ ) est présente mais faible. Les vibrations de nombre d'onde inférieur à 750  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques du réseau de zircone. Les vibrations intenses situées dans la région autour de 1500  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de groupements acétates. Trois vibrations sont repérables à

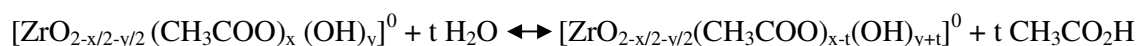
<sup>vii</sup> Les points isoélectriques (PIE) dépendent fortement de la nature de la surface (forme cristalline des particules, ions complexants etc.), ils dépendent donc bien évidemment de la synthèse des nanoparticules. Cependant, dans la littérature, les PIE déterminés pour différents types de zircone sont dans la gamme 4 - 8. Les pH où nous travaillons sont donc toujours inférieurs au PIE.

M. Kosmulski, "A literature survey of the differences between the reported isoelectric points and their discussion", *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 222, 113 (2003).

1550  $\text{cm}^{-1}$  (élongation antisymétrique des liaisons O-C-O), à 1460  $\text{cm}^{-1}$  (déformation des groupements  $\text{CH}_3$ ) et à 1420  $\text{cm}^{-1}$  (élongation symétrique des liaisons O-C-O). Ces groupements acétates peuvent être liés à la surface de différentes manières : l'acétate peut être monodentate ou bidentate. La position des vibrations symétriques et anti-symétriques des groupements O-C-O montrerait plutôt que ces acétates sont bidentates chélatants d'après les valeurs de nombre d'ondes fournies par N. Alcock *et al.* [9]. Il y a donc bien des acétates en surface.

Cependant, étant donné le pH de la solution purifiée (entre 3 et 4), on se trouve plutôt dans la zone de prédominance de la forme acide<sup>viii</sup> et on pourrait donc avoir également de l'acide acétique lié à la surface par liaison hydrogène par exemple. Mais, le spectre Infra Rouge (Figure 6) ne contient pas la bande de vibration du groupement carbonyle caractéristique d'un acide carboxylique libre qui se traduirait par une bande fine et très intense vers 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

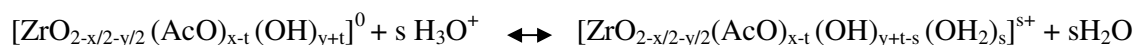
Ainsi, les résultats d'infra-rouge montrent que les espèces de surface sont les hydroxyles et des acétates complexés ou adsorbés. On peut alors écrire la formule neutre des particules sèches comme suit :  $[\text{ZrO}_{2-x/2-y/2}(\text{CH}_3\text{COO})_x(\text{OH})_y]^0$ . Lorsque ces particules sont dispersées en solution, une partie des acétates se désorbe suivant l'équilibre :



L'acide libéré a un équilibre de dissociation acido-basique :



Ceci explique notamment le pH de 3,8 assez acide obtenu par dispersion des particules dans l'eau pure. De plus, les mesures de potentiel zêta présentées précédemment montrent que la surface est positive. En effet, puisque le pH est en dessous du point isoélectrique, la surface doit donc se protoner vraisemblablement suivant (en notant les acétates AcO) :



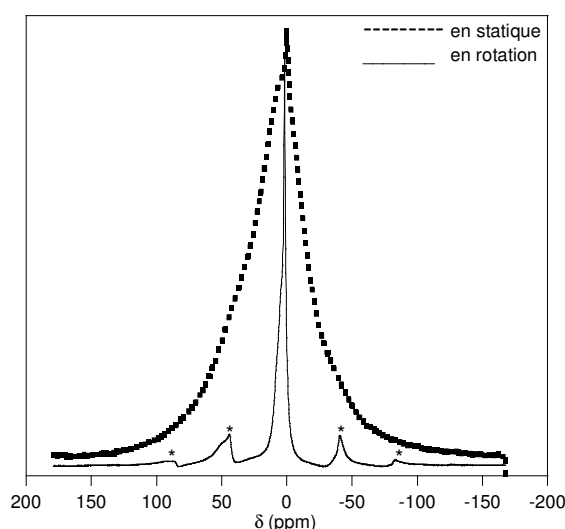
La surface obtenue est donc bien positive.

### 1.3.2 Quantification des espèces de surface

La RMN du  $^1\text{H}$  doit mettre en évidence les différents types de protons présents à la surface des particules (il n'y a pas de protons contenus dans le cœur des particules) et permettre d'obtenir les quantités relatives de ces protons et donc des espèces les contenant.

<sup>viii</sup> Le pKa de l'acide acétique est de 4,8.

Le colloïde a d'abord été séché à l'étuve pendant une nuit à 120°C pour obtenir la poudre. Celle-ci a ensuite été placée dans un porte échantillon de RMN. Puis le porte échantillon contenant la poudre a été placé à l'étuve pendant une nuit à 120 °C afin d'éliminer l'eau adsorbée à la surface de la poudre qui est bien visible en ATG jusqu'à cette température (voir Figure 11). Cette eau s'adsorbe assez rapidement à la surface de la poudre lorsque celle-ci est laissée à l'air ambiant qui contient de l'eau vapeur (voir paragraphe sur la prise de masse). Il est donc nécessaire d'éliminer cette eau d'hydratation lorsque la poudre se trouve déjà dans le porte échantillon qui sera refermé hermétiquement immédiatement en sortie d'étuve. La poudre de zircone anhydre ne contient donc plus d'eau d'hydratation qui aurait donné lieu à un pic supplémentaire.

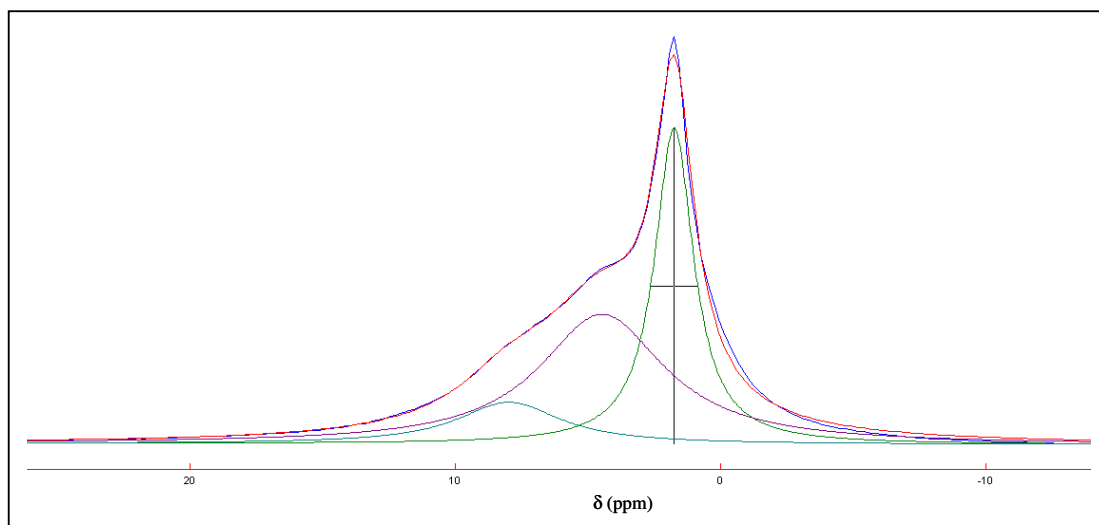


**Figure 7 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la poudre de zircone anhydre en statique et en rotation à l'angle magique à 15 kHz. Les pics marqués par des étoiles sont les bandes de rotation.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL 360, avec une sonde MAS Bruker pouvant assurer une rotation à l'angle magique jusqu'à 15 kHz. La fréquence de résonance du proton est ici de 360 MHz. La référence des déplacements chimiques qui a été utilisée est le tétraéthylorthosilicate (TEOS) dont le triplet caractéristique des protons du groupement  $\text{CH}_3$  résonne à une fréquence correspondant à un déplacement chimique de 1,26 ppm.

Nous pouvons constater que le spectre statique est très large (Figure 7). Ceci est caractéristique des espèces solides qui subissent des interactions qui ne sont pas moyennées. Lorsque les espèces sont liquides, les interactions sont moyennées par le mouvement brownien. Pour moyenniser une partie de ces interactions, on fait tourner l'échantillon à l'angle

magique<sup>ix</sup>. Le spectre en rotation est affiné mais présente apparemment plusieurs pics contenus dans un massif et non résolus. Pour identifier ces pics, c'est-à-dire connaître leur déplacement chimique, leur aire et leur largeur, nous les avons modélisés à l'aide du logiciel DmFit 2005 [10]. La modélisation des pics du spectre en rotation à l'angle magique est présentée sur la Figure 8.



**Figure 8 :** Modélisation<sup>x</sup> des pics contenus dans le spectre RMN <sup>1</sup>H en rotation de la poudre de zircone anhydre.

Les caractéristiques des pics obtenus sont répertoriées dans le Tableau 4.

Position (δ en ppm)	Largeur en Hz	Aire en %	Ratio G/L <sup>x</sup>	T <sub>2</sub> <sup>xi</sup>
1,7 ppm	650	37%	0	0,49 ms
4,5 ppm	2070	50%	0	1,54 ms
8,0 ppm	1700	13%	0	1,87 ms

**Tableau 4 :** Caractéristiques des pics obtenus par modélisation du spectre RMN <sup>1</sup>H en rotation de la poudre de zircone anhydre.

Nous pouvons d'abord constater que les pics sont tous lorentziens, ce qui est normal en rotation à l'angle magique. Trois pics distincts apparaissent dans cette modélisation

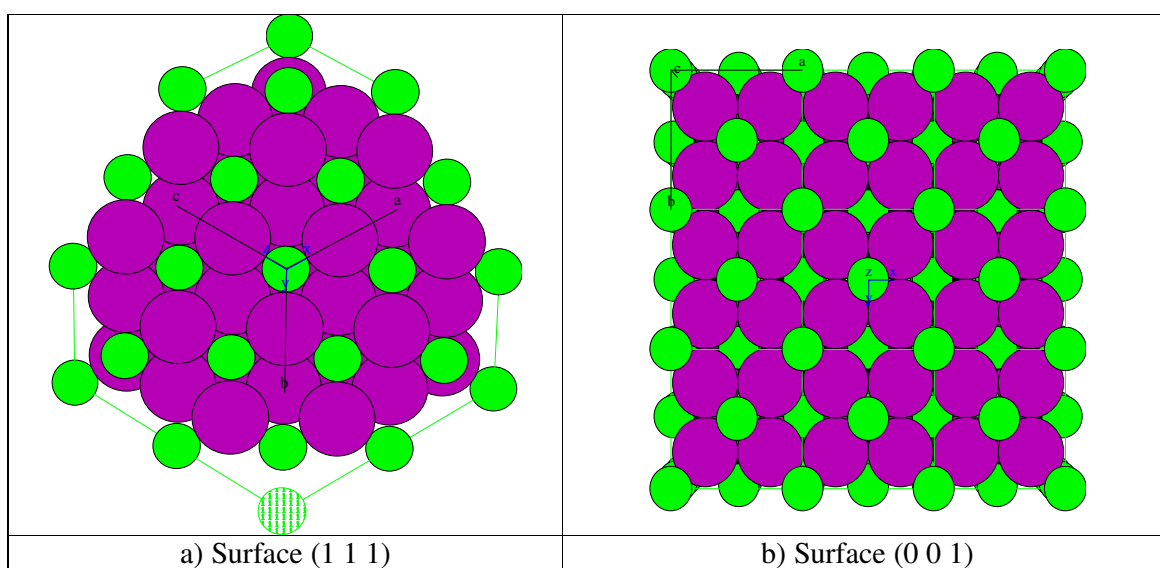
<sup>ix</sup> Ces notions seront développées au chapitre II.

<sup>x</sup> La modélisation des pics de RMN se fait à l'aide d'une fonction de Voigt qui est un produit de convolution d'une lorentzienne (L) et d'une gaussienne (G). On définit un nombre x qui est tel que la fonction de Voigt s'écrit  $xG/(1-x)L$ . Lorsque x vaut 0, on est dans le cas de pics purement lorentziens et quand x vaut 1, les pics sont purement gaussiens.

<sup>xi</sup> T<sub>2</sub> est le temps de relaxation spin-spin (voir chapitre 2, paragraphe 1.2.2). Dans le cas d'un pic lorentzien et parce que les interactions ont été moyennées par rotation à l'angle magique, la largeur à mi-hauteur d'un pic exprimée en Hz est égale à  $1/\pi T_2$ .

correspondant à trois types de protons non magnétiquement équivalents. Le pic ayant un déplacement chimique de 1,7 ppm correspond sans ambiguïté aux protons du groupement  $\text{CH}_3$  des acétates complexés en surface. D'après la littérature [11], le pic ayant un déplacement chimique de 4,5 ppm peut être attribué à des protons acides de surface de groupements  $\text{Zr-O-H}$ . En revanche, le pic ayant un déplacement chimique de 8 ppm correspond à des protons nettement plus déblindés, donc fortement acides. On aurait pu attribuer ce pic au proton acide de l'acide acétique mais le spectre infra rouge a montré l'absence probable d'acide acétique.

Pour comprendre l'origine de ces protons fortement acides sur la surface de zircone, nous avons essayé de représenter cette surface. Nous avons choisi de raisonner sur la zircone cubique plus simple que la zircone monoclinique d'un point de vue de la représentation des faces. Mais les considérations qualitatives restent valides. Deux faces vont être prises en compte : la face (111) et la face (001) (représentées sur la Figure 9). Il s'agit de déterminer la coordination du zirconium de surface avec des oxygènes, des hydroxyles  $-\text{OH}$  ou des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  éventuellement.



**Figure 9 :** Représentation des surfaces a) (1 1 1) et b) (0 0 1) de la zircone cubique. Les cations Zirconium sont représentés en gris clair (ce sont les sphères les plus petites) et les anions oxygènes sont en noir (sphères les plus grosses).

- Coordinences et charges des atomes en volume

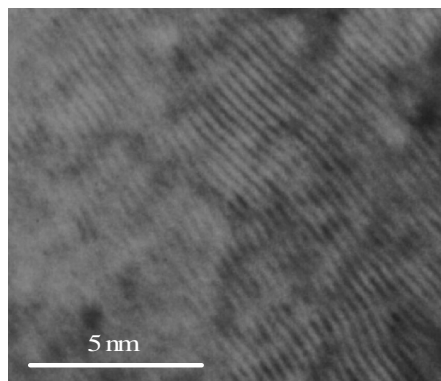
Dans la zircone  $\text{ZrO}_2$ , chaque atome d'oxygène est entouré de 4 atomes de zirconium et chaque atome de zirconium est entouré de 8 atomes d'oxygène. En appliquant simplement les règles de Pauling et d'électroneutralité locale, un atome de zirconium partage sa charge +4 entre 8 oxygènes et apporte donc à chacun une charge +4/8. Mais un oxygène reçoit quatre fois cette charge donc voit une charge totale de  $4 \times 4/8 = 2$  ce qui compense sa charge -2 comme on pouvait s'y attendre.

- Coordinences et charges des atomes sur la surface (111)

Nous considérons le cas de la surface (111) représentée sur la Figure 9 a). On suppose que la surface est terminée par des oxygènes. Un oxygène est relié à trois zirconium qui sont dans le plan en dessous. Il reçoit donc une charge  $3 \times 4/8 = 1,5$ . Pour compenser la charge -0,5 portée par chaque oxygène de surface, il faut une charge + 0,5 et on peut imaginer qu'un oxygène sur deux est relié à un hydrogène tandis que l'autre oxygène est chargé une fois négativement. On a donc une alternance de charges :  $\text{Zr-O}^{\delta-} / \text{Zr-OH}^{\delta+}$ . L'excès de charge positive sur ces hydroxyles de surface (111) peut entraîner une forte acidité ou des sauts de protons. Cette alternance de charges positives et négatives rend probablement la surface de très haute énergie et cela peut expliquer l'association des nanoparticules entre elles par ces faces (111) pour résorber l'énergie de surface. En effet, D. Carrière avait observé, sur des clichés de microscopie électronique en transmission à fort grossissement, une diffraction des électrons mettant en évidence une distance interréticulaire de 2,8 Å, ce qui correspond à une distance entre plans (111)<sup>xii</sup> (Figure 10). Il avait attribué cela à un effet dit de « transnucléation » qui consiste en la propagation d'une direction cristallographique lors de la nucléation. Ce phénomène avait déjà été observé dans le cas de particules de zircone tétragonale, synthétisées par calcination d'un précipité d'hydroxyde de zirconium [12,13]. Ainsi, ce qui avait été attribué à une transnucléation n'est peut-être qu'une coagulation ou agrégation des particules suivant une direction bien définie correspondant à des critères d'énergie de surface à minimiser.

---

<sup>xii</sup> La distance interréticulaire de 2,8 Å correspond au pic de diffraction des plans (111) qui dans le cas de la diffraction des rayons X de longueur d'onde 1,54 Å sort à l'angle  $2\theta = 31,5^\circ$  (voir Figure 3).



**Figure 10 :** Microscopie électronique en transmission du colloïde de zircone séché à fort grossissement.

- Coordonnées et charges des atomes sur la surface (001)

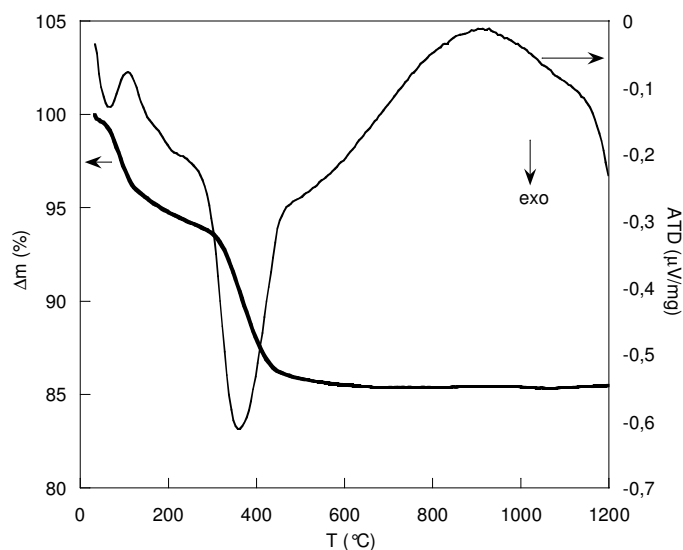
Nous considérons maintenant la surface (001) (Figure 9 b)). Cette fois, les oxygènes de surface ne sont reliés qu'à 2 zirconium de la couche du dessous. Ils sont pontants (la structure de cette surface rappelle fortement le complexe aquo  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)]^{8+}$ ). La charge reçue par le zirconium est alors de  $2 \times 4/8 = 1$ . Il manque alors une charge +1 pour compenser la charge - 2 de l'oxygène. Chaque oxygène doit alors être relié à un hydrogène. La surface est recouverte de groupements hydroxyles et elle est neutre.

Ce raisonnement sur les surfaces nous a donc montré qu'il peut y avoir différents types de groupements hydroxyles à l'origine de différentes acidités et donc de différentes signatures en RMN  $^1\text{H}$ . Cependant, il est difficile de faire un raisonnement quantitatif à partir de ces données. Le signal à 1,7 ppm qui correspond sans aucun doute aux protons du  $-\text{CH}_3$  des acétates intègre pour trois protons tandis que les deux autres signaux réunis intègrent pour cinq protons. Si un acétate qui est un anion monovalent s'associe à un site de surface et que les autres protons correspondent à des groupes hydroxyles plus ou moins acides de surface, cela voudrait dire que les acétates n'occupent qu'1/6 des sites de surface.

Nous allons essayer de quantifier davantage, à l'aide des résultats d'analyse chimique d'une part et à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (Figure 11) d'autre part, le nombre d'acétates.

	Zr	C	H
Fraction massique (%)	60,80	3,25	1,16
Rapports molaires	1	0,40	1,74

**Tableau 5 :** Analyse chimique élémentaire de la poudre de zircone séchée.



**Figure 11 :** Analyse thermogravimétrique différentielle de la poudre de zircone séchée.

L'analyse thermogravimétrique est réalisée sur un appareil Netzsch STA 409PC. Cet appareil est équipé d'une microbalance de précision permettant de mesurer des variations de masse très faibles en fonction de la température. Par ailleurs, la mesure de différence de potentiel entre un creuset de référence vide et le creuset contenant l'échantillon permet de connaître une valeur relative du flux de chaleur accompagnant la perte de masse et donc de déterminer la nature des transformations : endo-, exo- ou athermique. En revanche, à la différence de la DSC, il n'est pas possible de tirer une information quantitative de ce flux de chaleur. En routine, les mesures ont été effectuées entre 30 et 1200 °C, sous atmosphère oxydante (un flux d'oxygène est maintenu pendant toute la mesure), à une vitesse de 10 °C/min.

L'analyse thermogravimétrique différentielle (Figure 11) a été effectuée sur la poudre séchée à l'étuve à 120 °C mais manipulée à l'air. Dans ces conditions et comme le colloïde a été purifié, il ne doit pas rester d'acide acétique libre. L'analyse montre deux pertes de masse.

La première perte de masse, de 5,2%, est associée à un pic endothermique et a lieu entre la température ambiante et 200°C. Cette perte de masse correspond à la perte d'eau adsorbée sur la poudre mais peut aussi correspondre à la condensation de fonctions hydroxyles de surface. Il est donc difficile de raisonner sur cette perte de masse.

La deuxième perte de masse, associée à un pic exothermique entre 200°C et 600°C, est de 8,5% et correspond à la combustion des acétates de surface. Cette perte de masse correspond au remplacement de  $x \text{ CH}_3\text{COO}^-$  par  $x/2 \text{ O}^{2-}$  soit une variation de masse  $x \cdot 51 \text{ g}$ . A l'arrivée, la poudre obtenue est de la zircone monoclinique (ce qui est vérifié par diffraction



des rayons X) de masse molaire 123 g/mol et correspond à 86% de la masse initiale. On a donc l'équation suivante :  $x = \frac{8,5\%}{51} \frac{123}{86\%}$  (1) qui conduit à  $x = 0,24$ .

*En conclusion, il y a 0,24 groupements acétates par zirconium. Cette valeur est cohérente avec les résultats d'analyse chimique élémentaire qui sont relativement reproductibles d'une synthèse à l'autre et qui donnent un rapport C/Zr de 0,4 correspondant à un rapport acétate / Zr de 0,2.*

Il faut encore essayer de déterminer un ordre de grandeur du nombre de sites de surface. On se place toujours dans l'approximation d'une zircone cubique. Pour une telle zircone, on a un réseau cubique faces centrées, de paramètre de maille  $a = 5,09 \text{ \AA}$ <sup>xiii</sup>. Dans ce réseau, il y a quatre atomes de zirconium par maille. Pour des particules sphériques de rayon R, le nombre total d'atomes de zirconium contenu dans une particule s'écrit alors

$$n_v = 4 \frac{4\pi R^3}{3} \frac{1}{a^3}.$$

La densité surfacique dépend de la surface considérée. On prendra en première approximation des faces de type (001). Il y a sur ce type de faces 2 atomes de zirconium par face. Le nombre d'atomes de zirconium en surface d'une particule s'écrit donc :  $n_s = 2 \frac{4\pi R^2}{a^2}.$

Il suffit de faire le rapport  $n_s/n_v$  pour avoir le nombre de zirconium de surface :  $\frac{n_s}{n_v} = \frac{3}{2} \frac{a}{R}.$

*Ainsi pour des particules de 5 nm ( $R = 2,5 \text{ nm}$ ), la proportion de zirconium en surface est de 30% et pour des particules de 7 nm ( $R = 3,5 \text{ nm}$ ), la proportion de zirconium en surface est de 22% soit un zirconium sur cinq.*

En conclusion, notre raisonnement nous conduit à l'image suivante des particules : bien que les particules forment des agrégats de 60 nm de diamètre, leurs propriétés de surface sont liées à une taille d'environ 5-7 nm, qui est la taille des particules primaires.

Pour une telle taille, il y a approximativement 20-30% des atomes en surface. Le nombre d'acétates étant de 0,24 par zirconium total, on a donc un acétate par site de surface. L'analyse de la RMN du  $^1\text{H}$  sur le produit anhydre nous a révélé qu'il y avait des protons d'hydroxyles de surface d'acidités différentes. Cependant, il reste un problème de cohérence

---

<sup>xiii</sup> Données d'après la fiche JCPDS-International Centre for Diffraction Data-1997 #27-0997. Paramètre de maille : Duwez and Odell, Journal of American Ceramic Society, 33, 274 (1950).

entre les résultats de l'ATG et les intégrations des pics RMN du  $^1\text{H}$ . En effet, la RMN montre beaucoup moins d'acétate que ce que l'ATG en a compté. Il peut y avoir une erreur dans l'analyse de l'ATG. Notamment il est possible d'envisager une condensation des groupements hydroxyles de surface qui aurait lieu en même temps que la combustion des acétates et la perte de masse qu'on a attribuée à cette combustion serait en fait la somme des départs d'acétates et d'hydroxyles. Cependant cette hypothèse est infirmée par les résultats d'analyse chimique élémentaire qui avaient confirmé cette analyse de l'ATG. Cela veut dire qu'il y a sûrement un problème dans les intégrations des pics de RMN  $^1\text{H}$  : soit la modélisation est en fait de mauvaise qualité, soit le produit a été mal déshydraté et contient encore de l'eau qui participe à l'intégration du pic à 4,5 ppm. Ce problème sera discuté plus amplement dans le chapitre 2, mais effectivement, il existe un signal large associé à des espèces rigides dont le temps de relaxation  $T_2$  est très court. Elles ne sont pas comptabilisées. Nous ne retiendrons donc de la RMN que l'analyse des déplacements chimiques qui ont mis en évidence trois types de protons : ceux des  $\text{CH}_3$  des acétates qui sortent à 1,7 ppm, des protons d'hydroxyles de surface pas très acides qui sortent à 4,5 ppm, des protons d'hydroxyles de surface plus acides qui sortent vers 8 ppm et qui peuvent appartenir à des surfaces analogues à des surfaces (111).

#### 1.4 Porosité du système

La poudre obtenue après séchage à l'étuve du colloïde peut être pressée pour donner des pastilles. La densité de ces pastilles est de 2,95. Cette densité est à comparer à la densité de la zircone dense qui est de 5,8. La porosité ou fraction poreuse,  $x$ , peut s'écrire

$$x = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{pores}} + V_{\text{zircone dense}}}. \text{ La densité de la pastille est : } d_p = \frac{m_{\text{zircone dense}}}{V_{\text{pores}} + V_{\text{zircone dense}}}. \text{ Comme la}$$

densité de la zircone dense est :  $d_{\text{Zr}} = \frac{m_{\text{zircone dense}}}{V_{\text{zircone dense}}}$ , on arrive à  $x = 1 - (d_p/d_{\text{Zr}})$ . Ainsi, dans notre

cas, l'ordre de grandeur de la porosité de la poudre compactée est de 49%. Mais cette porosité traduit la micro et la mésoporosité des agrégats et la macroporosité liée au pressage.

### 1.4.1 Thermoporométrie

La thermoporométrie, développée par M. Brun *et al.* [14], permet de caractériser la microporosité d'une poudre par la distribution de taille et la forme de ses pores en fonction de leur rayon, et de donner une idée de la forme des pores. La méthode consiste en fait à effectuer une DSC du produit saturé en eau.

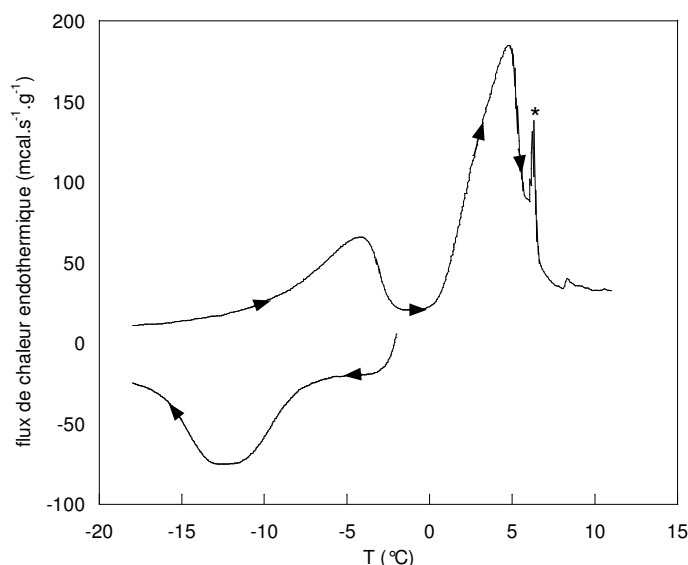
La mesure a été effectuée sur un Perkin Elmer DSC 4. La montée et la descente sont faites avec une vitesse de balayage de 2 °C/min. L'échantillon est placé dans un creuset en aluminium. La poudre sèche de zircone est pesée puis saturée à l'eau par ajout direct d'eau liquide. Dans l'échantillon, l'eau est alors présente sous deux formes : eau confinée dans les pores de la poudre, et eau en dehors des pores dans la macroporosité. Cette dernière a le même comportement que de l'eau pure. Le flux de chaleur échangé par l'échantillon au cours de changements de température est mesuré par analyse thermique différentielle.

Une première descente en température (de 22 °C à -78 °C) provoque la solidification de l'eau confinée et de l'eau libre. Un pic contenant un épaulement peut être observé. Le premier pic observé (à la température la plus haute) correspond à la solidification de l'eau libre. Le deuxième pic, qui n'est qu'un épaulement du premier correspond à la solidification de l'eau dans les pores. Ainsi, le confinement dans des pores provoque bien une différence de comportement par rapport à l'eau libre. Toutefois, les phénomènes de solidification dans les pores et à l'extérieur des pores sont mal résolus lors de cette première descente en température car elle est effectuée sans germe de solidification. La première courbe, qui n'est pas présentée ici, ne peut donc pas être exploitée. Une remontée en température partielle (-78 °C à -3 °C) permet de fondre sélectivement l'eau confinée : l'énergie interfaciale pore/eau permet de provoquer la fusion de l'eau en dessous de 0 °C. En revanche, l'eau non confinée reste à l'état solide.

Une nouvelle descente en température (de -3 °C à -48 °C) permet de solidifier uniquement l'eau des pores (Figure 12). Contrairement à ce qui est observé lors de la première descente en température, le flux de chaleur mesuré ne contient que la contribution de la solidification de l'eau confinée, sans phénomène de surfusion car l'eau des pores gèle à partir de l'eau libre qui lui sert d'agent de germination.

La dernière montée en température (-48 °C à 12 °C) permet d'observer la fusion de l'eau confinée et de l'eau libre (Figure 12). Contrairement à la solidification, la fusion de l'eau libre commence exactement à 0 °C. Pour finir, l'échantillon est récupéré et pesé après

séchage à 120 °C pendant une nuit. Toutes les mesures sont alors rapportées à la masse de matières sèches.



**Figure 12 :** Thermoporogrammes d'un échantillon de zircone nanométrique saturé à l'eau. Vitesse de balayage : 2 °C.min<sup>-1</sup>. Les valeurs sont exprimées par masse d'échantillon sec. Le pic marqué par \* est lié à la présence de givre sur l'appareil.

L'intégration des pics de fusion permet de déterminer le volume poreux. Connaissant la chaleur latente de fusion de la glace qui est de 330 J/g soit 78,95 cal/g, on peut calculer la masse d'eau libre et en déduire la masse d'eau confinée. Le volume d'eau confinée permet de connaître le volume des pores. Ainsi, pour cette poudre de zircone, le volume poreux déterminé par cette méthode est de 60%. Cette méthode est très grossière et ne permet que l'obtention d'une valeur approchée.

La courbe de solidification, dont la ligne de base doit être corrigée, permet de déterminer la distribution de volume poreux en fonction du rayon de courbure des pores par unité de masse de zircone sèche.

Brun *et al.* [14] ont montré, à partir de l'équation de Kelvin, que dans un pore de rayon de courbure  $R_p$ , l'eau se solidifie à une température  $T_f' = T_f + \Delta T$  telle que :  $R_p = -\frac{u}{\Delta T} + v$  avec  $u = 64,67 \text{ nm.K}$  et  $v = 0,57 \text{ nm}$ .

L'énergie de solidification de l'eau  $W_a$  s'écrit en fonction de la température suivant :

$$W_a = -5,56 \cdot 10^{-2} (\Delta T)^2 - 7,43 \Delta T - 332 \text{ (en J.g}^{-1}\text{)}$$

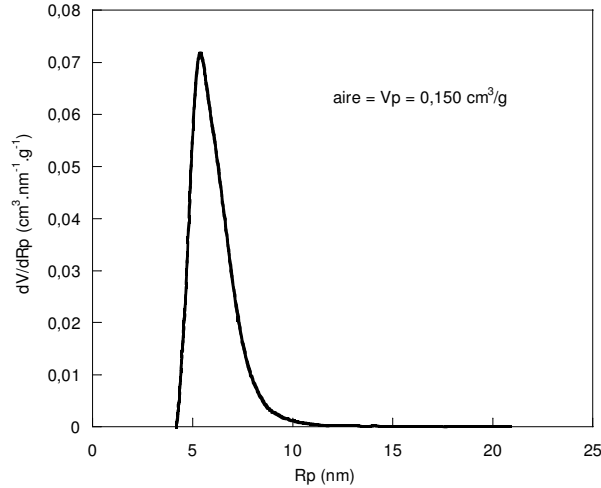
En écrivant le bilan d'énergie échangée par le système, on peut en déduire la distribution du volume poreux en fonction du rayon de courbure des pores :

$$\frac{dV}{dR_p} = \frac{1}{\mu b u} \frac{(\Delta T)^2}{W_a} \Phi(T) \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$$

où  $\Phi(T)$  est le flux massique de chaleur endothermique (en  $\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$b$  la vitesse de balayage des températures (en  $^{\circ}/\text{s}$ ).

$\mu$  la masse volumique de l'eau (en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ).



**Figure 13 :** Distribution du volume poreux en fonction du rayon de courbure moyen des pores dans la poudre de zircone par unité de masse sèche.

Le tracé de cette distribution de volume poreux en fonction du rayon de courbure des pores est présenté sur la Figure 13. Le maximum de la distribution représente le rayon de courbure le plus probable qui est ici de 5,4 nm avec une distribution assez étroite puisque la déviation standard de cette distribution est de 0,02.

L'intégration de cette courbe permet de déterminer le volume poreux qui est de 0,15  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le volume massique de la zircone dense est  $V_{Zr} = 0,172 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>xiv</sup>. La fraction volumique poreuse est alors donnée par le rapport :  $\frac{V_p}{V_p + V_{Zr}}$ . Elle est de 46%.

La courbe de fusion (Figure 12) permet d'estimer la forme des pores. Au cours de la dernière remontée en température, on conserve des relations du type :

$$R_p' = -\frac{u'}{\Delta T} + v'$$

$$W_a' = -0,155 \cdot (\Delta T)^2 - 11,39 \cdot \Delta T - 332 \quad (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$$

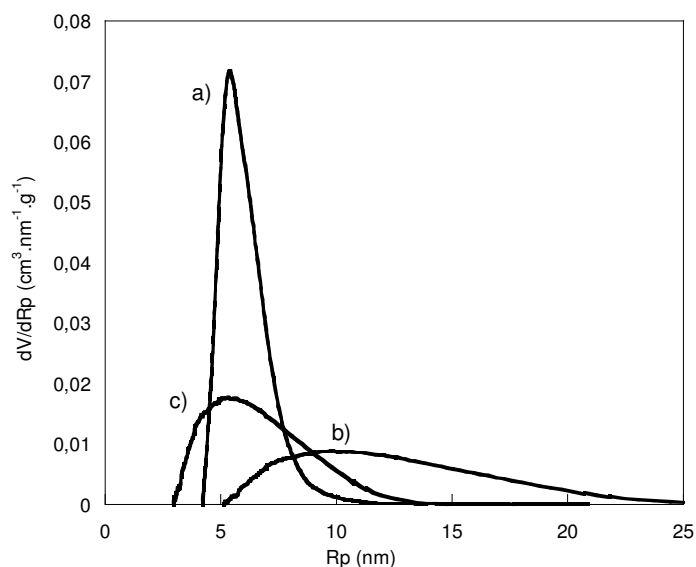
<sup>xiv</sup> La densité de la zircone dense est 5,8.

$$\frac{dV}{dR_p} = \frac{1}{\mu b u'} \frac{(\Delta T)^2}{W_a} \Phi(T)$$

Soulignons que l'énergie massique de fusion diffère de celle de solidification. D'autre part, il existe une différence primordiale avec la courbe de solidification : les valeurs numériques  $u'$  et  $v'$  dépendent fortement de la forme du pore dans lequel a lieu la fusion (voir Tableau 6).

forme du pore	$u'$ (nm.K)	$v'$ (nm)
sphère	64,67	0,57
cylindre	32,33	0,68

**Tableau 6** : valeurs de  $u'$  et  $v'$  en fonction de la forme des pores.



**Figure 14** : Distribution du volume des pores déterminée à partir de a) la courbe de solidification, b) la courbe de fusion dans l'hypothèse de pores sphériques, c) la courbe de fusion dans l'hypothèse de pores cylindriques.

Pour interpréter la courbe de fusion, la distribution  $dV/dR_p$  est d'abord tracée sous l'hypothèse que les pores sont parfaitement sphériques (Figure 14b), puis sous l'hypothèse qu'ils sont parfaitement cylindriques (Figure 14c). On en déduit les rayons de courbure les plus probables, respectivement  $R_p^{\text{sphère}} = 10 \text{ nm}$  et  $R_p^{\text{cylindre}} = 5 \text{ nm}$ . La meilleure des deux hypothèses est celle qui reproduit le plus fidèlement la distribution déterminée à l'aide de la courbe de solidification ( $R_p = 5,4 \text{ nm}$ ). En principe, le modèle de pores cylindriques serait plus adapté à la forme des pores de la poudre de zircone. Le rayon de courbure  $R_p$  est alors très voisin du rayon de la section des pores. Cependant, il faut moduler ces résultats car les

pores liés à la porosité d'agrégats ont certainement une forme beaucoup plus complexe d'une part et d'autre part, la résolution de notre appareillage est faible car nous avons dû l'utiliser à une vitesse assez élevée (2 °C.min<sup>-1</sup>).

*En conclusion, les pores de la poudre de zircone ont une taille d'environ 10 nm. Cette valeur est plutôt de l'ordre de grandeur de la taille des agrégats. Les pores caractérisés par cette méthode sont donc certainement ceux entre les agrégats. Les pores entre particules primaires sont certainement beaucoup plus petits. La taille des pores entre des sphères de 5 nm empilées de façon compacte peut être calculée rapidement. On obtient des pores de 2-3 nm. De l'eau confinée dans des pores d'une taille comprise entre 2 et 5 nm gèlerait à une température comprise entre -45 °C et -15 °C. Or nous n'avons rien observé dans les courbes obtenues à des températures inférieures à -20 °C. Ceci est dû au fait que lorsque les pores sont trop petits l'eau ne gèle plus, les contraintes imposées par les surfaces autour du pore étant trop fortes.*

#### 1.4.2 Bilan des porosités et surfaces spécifiques obtenues par différentes méthodes

D. Carrière a montré les différences de porosité et de surface spécifique selon la méthode de mesure et selon que la poudre a subi plus ou moins de contraintes au préalable. Il a comparé trois méthodes : la thermoporométrie, présentée au paragraphe 1.4.1, la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et l'isotherme d'adsorption d'azote analysée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller [15]). Cette dernière technique est très utilisée pour caractériser des matériaux qui se présentent sous forme de poudres finement divisées. Elle consiste en la mesure du volume d'azote adsorbé en fonction de la pression d'azote. D'après le modèle BET, la fonction  $P/[V.(P_0-P)]$  varie linéairement avec  $P/P_0$  aux basses pressions

d'azote, selon la loi : 
$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{AV_0C} + \frac{C-1}{AV_0C} \frac{P}{P_0}$$

où P est la pression de N<sub>2</sub>

V le volume d'azote adsorbé

P<sub>0</sub> la pression de vapeur saturante de l'azote

V<sub>0</sub> le volume nécessaire pour recouvrir une unité de surface par une monocouche d'azote (0,250 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>)

A la surface du matériau.

Cette méthode permet donc notamment d'accéder à la surface spécifique de la poudre.

Ainsi, D. Carrière avait obtenu les caractéristiques suivantes :

	technique	$\sigma$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	fraction poreuse	vol. poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
liquide	SAXS	440	59%	0,248
solide saturé à l'eau	Thermoporométrie	N.A.	44%	0,145
solide sec	SAXS	170	20%	0,041
	BET	163	55%	0,208
	BET (poudre pressée)	135	41%	0,120

**Tableau 7** : récapitulation des caractérisations morphologiques du colloïde de zircone par SAXS, thermoporométrie et adsorption / désorption d'azote (surface spécifique et porosité).

Nous n'avons pas pu refaire des expériences de diffusion des rayons X sur nos produits mais en revanche, nos résultats de thermoporométrie et de BET sont en très bon accord avec ceux obtenus par D. Carrière. Cependant, ces résultats montrent bien que la porosité ainsi que la surface spécifique dépendent très fortement des conditions de séchage et du pressage éventuel subi par la poudre. Ainsi, la très forte surface spécifique obtenue en solution diminue fortement après séchage. Il sera alors nécessaire d'effectuer les greffages en solution avant tout séchage afin de conserver une surface spécifique la plus grande possible.

*La surface spécifique dépend fortement aussi des greffages. Ceci prouve que l'interaction entre les particules au moment du séchage et de leur concentration est la principale raison de l'apparition de la mésoporosité.*

## 1.5 Conclusion

En conclusion, cette synthèse permet d'obtenir des nanoparticules de zircone colloïdales qui sont en fait des particules primaires de 5 à 7 nm de diamètre agrégées en agrégats ovoïdes de 60 nm. Ces agrégats peuvent à leur tour être agrégés en agrégats de tailles supérieures encore après séchage de la poudre ou pression ce qui a aussi pour effet de diminuer la fraction poreuse. Aux pH acides, qui nous intéressent (le greffage se fera aussi en milieu acide), ces particules sont stabilisées sous forme de solution colloïdale par répulsion électrostatique due à la charge positive de leur surface. Cette surface est couverte d'acétates complexant la zircone et de fonctions hydroxyles. Ces particules seront donc de bonnes candidates pour le greffage d'acides phosphoniques que nous allons présenter dans la partie suivante.



## 2 Greffage covalent de phosphonates à la surface de la zircone

### 2.1 Introduction

Différents travaux ont montré que le traitement en milieu aqueux par des acides phosphoniques de particules de zircone permet un greffage covalent. Une voie de synthèse avait été présentée par G. Mekhmeke [16] en 1998. Cette fonctionnalisation se fait par imprégnation à température ambiante de particules micrométriques avec une solution aqueuse d'hydrogénophosphate de diammonium. Les particules ainsi traitées sont ensuite chauffées au-delà de 500 °C. Les spectroscopies Raman et infrarouge montrent des vibrations attribuées par l'auteur à des espèces de surface de type  $(\text{ZrO})_2\text{PO}_2\text{H}$ ,  $(\text{ZrO}_2)\text{PO}_2\text{H}$  et  $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ . Cependant, si une telle méthode permet de greffer efficacement de l'acide phosphorique à la surface des particules, elle ne peut être envisagée pour fonctionnaliser la zircone par des acides phosphoniques à chaîne organique, qui risquerait de se dégrader à de telles températures.

D'autres types de synthèses à température plus modérée ont été étudiés. W. Schafer *et al.* ont ainsi étudié en 1991 le traitement de particules micrométriques de zircone monoclinique à 100 °C par l'acide phosphorique [17]. Les poudres obtenues ont été caractérisées par RMN MAS du  $^{31}\text{P}$ . Les auteurs ont alors montré que les particules de zircone sont recouvertes de phosphates dont le déplacement chimique est voisin de -20 ppm, correspondant au déplacement chimique caractéristique du composé  $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Ils en ont donc déduit que l'acide phosphorique provoquait la précipitation de phases lamellaires de phosphate de zirconium à la surface des particules de zircone. Lorsque le traitement est effectué à température ambiante, la formation de liaisons covalentes n'est pas observée. La surface des particules n'est alors modifiée que par simple adsorption d'ions [18].

Cependant, ces études concernent des particules micrométriques. La chimie de surface de particules nanométriques est profondément différente.

D. Carrière a étudié au cours de ses travaux de thèse [6-7] le greffage d'acide phosphorique et de différents acides phosphoniques sur des particules de zircone monocliniques nanométriques. Les acides phosphoniques,  $(\text{OH})_2\text{OPR}$ , semblent de bons candidats pour l'acidification de surface de nanoparticules d'oxyde de zirconium. En effet, la fonction acide phosphonique P-O-H permet de greffer l'acide sur la surface de zircone en formant une liaison covalente P-O-Zr qui sera mise en évidence dans les différents cas présentés ici. La chimie du phosphore permet de choisir une chaîne R qui peut comporter une fonction acide plus forte. Les acides les plus forts sont les acides sulfoniques. Enfin, pour que

l'acide phosphonique soit stable en milieu oxydant et à des températures pouvant s'élever jusqu'à 200 °C, il faut choisir une chaîne résistante qui ne pourra être qu'une chaîne polyaromatique ou polyfluorée.

*Ce travail de greffage de l'acide phosphorique s'étant largement inspiré des résultats antérieurs de D. Carrière, nous présenterons donc ici deux exemples de ces greffages, utiles pour la suite.*

## **2.2 Greffage covalent de l'acide phosphorique**

Une forme simple apparentée à un acide phosphonique est l'acide phosphorique.

### **2.2.1 Traitement du colloïde**

Le colloïde purifié par centrifugations successives, est traité par une solution d'acide phosphorique diluée. En effet, comme cela avait été observé auparavant, si l'acide est trop concentré, il dissout les particules et un précipité de phosphate de zirconium est obtenu.

Ainsi, une solution aqueuse d'acide phosphorique est ajoutée au colloïde de zircone dans un rapport molaire  $P/Zr = 0,24$ . Ce rapport molaire constitue un excès d'acide phosphorique puisque pour recouvrir la surface de nanoparticules de zircone monoclinique de 5 nm, il avait été montré par D. Carrière qu'il fallait greffer 0,2 groupement de surface par Zr. La solution obtenue est chauffée à 100 °C (ce qui permet un reflux) pendant 4 h. La solution est ensuite purifiée de l'acide phosphorique libre en excès par des cycles successifs de centrifugations et redispersions dans l'eau distillée. La présence d'acide phosphorique libre dans les surnageants récupérés peut être vérifiée soit par un test à l'acétate de zirconium<sup>xv</sup> soit par RMN du <sup>31</sup>P haute résolution. Trois cycles sont nécessaires en moyenne. La solution est ensuite mise à sécher à 100°C pendant une nuit. La poudre récupérée est ensuite analysée.

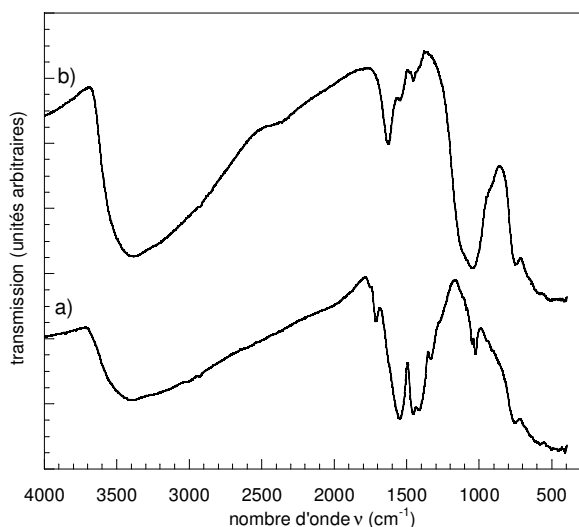
### **2.2.2 Caractérisation du greffage**

Le diagramme de rayons X de la poudre séchée de zircone greffée est identique à celui avant greffage (mêmes positions et mêmes largeurs de pics). Ceci montre que le traitement à l'acide phosphorique n'a pas altéré le cœur des particules qui reste de la zircone monoclinique. Le spectre Infrarouge présenté sur la Figure 15 montre qu'en revanche la

---

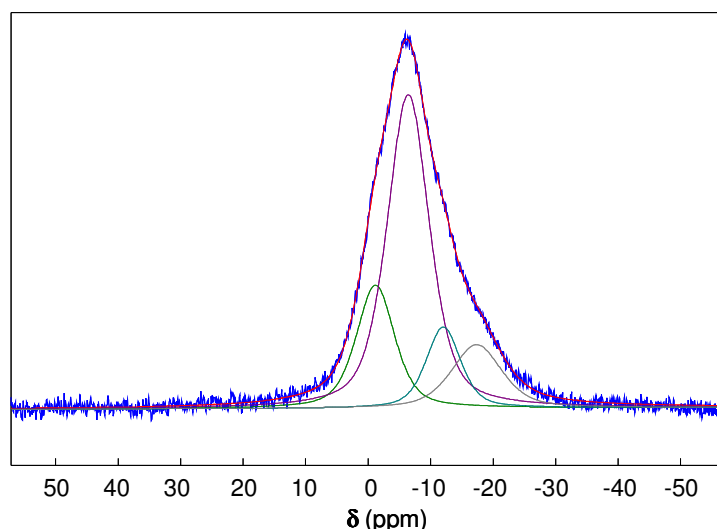
<sup>xv</sup> Il s'agit du même test qui permettait de mettre en évidence la présence d'acétate de zirconium non réagi lors de la synthèse des nanoparticules de zircone.

surface de la zircone a été modifiée. Les bandes de vibration des acétates ( $1540\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  et  $1420\text{ cm}^{-1}$ ) présentes sur la zircone initiale ont beaucoup diminué (mais on les repère encore très nettement bien qu'elles ne soient pas très intense) sur le spectre de la zircone greffée au profit des bandes de vibration des phosphates ( $1050\text{ cm}^{-1}$  et  $1635\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure 15 :** Spectres infrarouge en transmission de a) la poudre de zircone purifiée séchée, b) la poudre issue du traitement de la zircone à l'acide phosphorique purifiée et séchée.

Le spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique (Figure 16), ne présente pas de pic fin à 0 ppm, qui aurait pu être attribué à de l'acide phosphorique libre. Ce spectre montre plusieurs épaulements qui peuvent être attribués aux différents modes de coordination suivant que l'acide est lié à la zircone par une, deux ou trois liaisons Zr-O-P et selon la nature de la surface de zircone. Par analogie avec la nomenclature de la RMN du silicium-29, ces espèces seront désignées respectivement par  $\text{Q}_1$ ,  $\text{Q}_2$  ou  $\text{Q}_3$ . De plus les déplacements chimiques obtenus par modélisation avec DmFit peuvent être attribués aux différentes espèces par comparaison avec les déplacements chimiques caractéristiques de différentes phases de phosphates de zirconium cristallins [19].



**Figure 16 :** Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique à 15 kHz de la zircone greffée à l'acide phosphorique. Les différents pics ont été modélisés à l'aide du logiciel DmFit.

Les résultats de la modélisation des pics sont répertoriés dans le Tableau 8. L'espèce largement majoritaire est celle qui se trouve à -6 ppm.

Position ( $\delta$ en ppm)	Largeur en Hz	Aire en %	Ratio G/L	Attribution
-1,2 ppm	1000	19%	0,5	physisorbé
-6,4 ppm	1200	55%	0,5	$\text{Q}^1$
-12,0 ppm	900	12%	0,5	$\text{Q}^2$
-17,4 ppm	1400	14%	0,5	$\text{Q}^3$

**Tableau 8 :** Caractéristiques des pics obtenus par modélisation du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation de la poudre de zircone greffée à l'acide phosphorique. Le ration G/L de 0,5 indique que nous avons utilisé des mélanges 50% de gaussienne et de lorentzienne pour simuler la forme des pics.

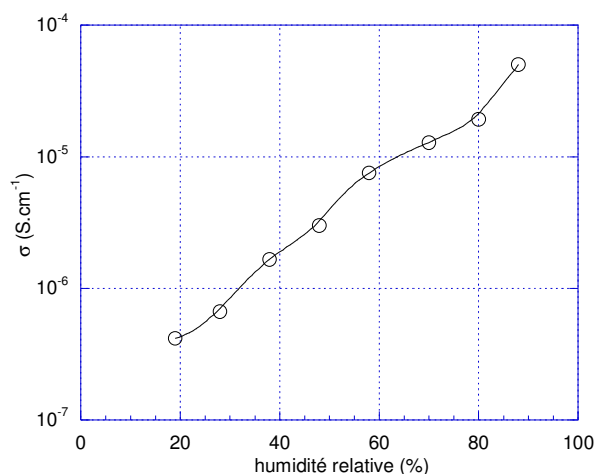
Enfin, le taux de greffage peut être estimé en couplant les résultats d'analyse chimique élémentaire et d'analyse thermogravimétrique différentielle. Ce taux de greffage est de  $\text{P/Zr} = 0,24$ . Cette valeur est à rapprocher du nombre d'acétates complexés à la surface de la zircone avant modification de cette surface. On a déterminé au paragraphe 1.3.2 qu'il y avait environ 0,26 acétate/Zr à la surface de la zircone.

Par ailleurs la spectroscopie Infra Rouge a montré que le greffage de l'acide phosphorique sur la zircone entraînait la disparition quasi-quantitative des acétates au profit des phosphates. Ainsi un anion phosphate monovalent remplace un acétate monovalent à la surface de la zircone. Il avait été montré que ce greffage était covalent et que la liaison Zr-O-P

était très forte. Les phosphates ne se desorbent pas au rinçage et la liaison reste stable pour des pH inférieurs à 8.

### 2.2.3 Conductivité protonique

D. Carrière a étudié la conductivité de la zircone greffée à l'acide phosphorique. La poudre a été pressée pour former une pastille. Cette pastille est ensuite équilibrée avec différentes solutions d'acide sulfurique permettant d'obtenir différentes humidités relatives. La pastille est laissée équilibrer dans une cellule étanche pendant plusieurs jours. L'équilibre n'est pas atteint avant une dizaine de jours.



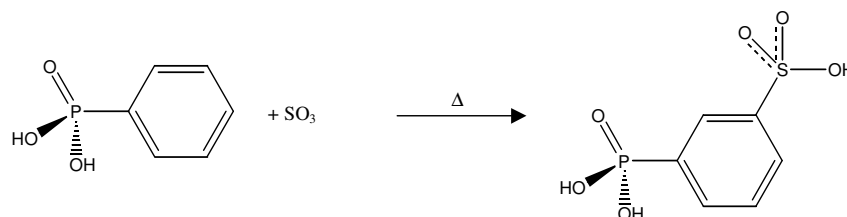
**Figure 17 :** Conductivité protonique  $\sigma$  de la poudre de zircone greffée à l'acide phosphorique en fonction de l'humidité relative avec laquelle elle a été équilibrée à 20 °C.

La conductivité protonique de la poudre de zircone greffée est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Cette conductivité est supérieure d'un ordre de grandeur à celle de la phase lamellaire cristalline de phosphate de zirconium  $\alpha\text{-Zr(HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [20]. Ceci peut s'expliquer par la morphologie plus divisée des nanoparticules de zircone et par la nature des groupements portés en surface. En effet par greffage d'acide phosphorique à la surface de particules de zircone, on peut conserver une ou deux liaisons P-O-H pendantes responsables de l'acidité du matériau.

### 2.3 Greffage covalent à l'ASPP

Le greffage de l'acide phosphorique permet de conférer une acidité aux nanoparticules de zircone et leur permet donc de présenter une conductivité de surface non négligeable. Il est possible d'améliorer encore cette conductivité en greffant des fonctions acides plus fortes. Ainsi, un acide phosphonique présentant une fonction acide fort a été retenu ici. Il s'agit de l'acide sulfophénylphosphonique (ASPP) dont la forte acidité est due au groupement attracteur  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Il a déjà été utilisé pour fonctionnaliser des phases lamellaires de phosphates de zirconium [21-22-23-24-25-26] qui présentent alors une conductivité protonique exaltée.

L'acide sulfophénylphosphonique a d'abord été synthétisé suivant le protocole décrit par E. Montoneri *et al.* [27] qui consiste en une sulfonation de l'acide phénylphosphonique.



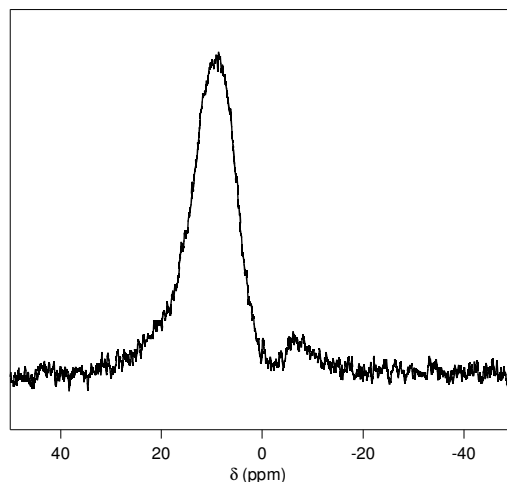
**Figure 18 :** Principe de synthèse de l'acide sulfophénylphosphonique.

La molécule obtenue contient d'une part une fonction phosphonique qui permettra le greffage covalent sur les particules de zircone et d'autre part une fonction acide sulfonique qui a un comportement d'acide fort en milieu aqueux en méta l'une de l'autre.

Le greffage et la purification de la poudre sont réalisés suivant le même protocole que celui utilisé pour greffer l'acide phosphorique.

#### 2.2.1 Caractérisation du greffage

Le diagramme de diffraction des rayons X est là encore identique à celui de la zircone non greffée. La RMN du  $^{31}\text{P}$  va permettre de mettre en évidence le greffage.



**Figure 19 :** Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique à 15 kHz de la zircone greffée à l'acide sulfophénylphosphonique.

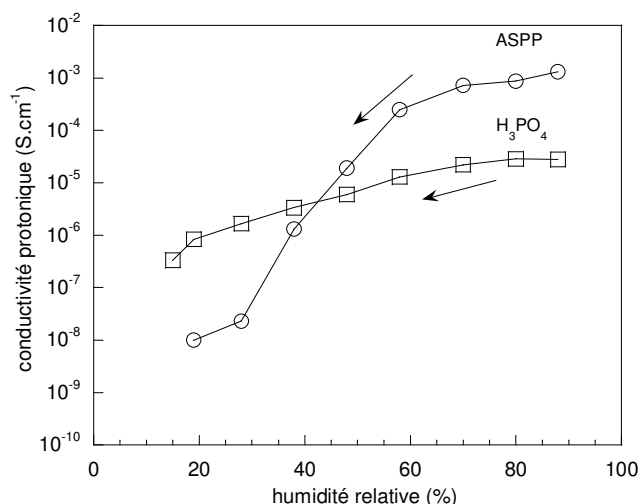
Le spectre RMN (Figure 19) montre un pic large centré sur 7,7 ppm. Un deuxième pic, d'aire bien plus faible est présent vers -6 ppm. Le déplacement chimique de l'acide sulfophénylphosphonique libre en solution est de 14,2 ppm à pH = 1,8. L'absence de pic fin à ce déplacement chimique montre que les espèces présentes sont bien greffées de manière covalente. Par analogie avec les décalages en déplacement chimique entre espèces liées et espèce libre observés sur les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  de l'acide phosphorique greffé sur la zircone, il est possible d'attribuer les pics observés dans ce cas. Ces décalages (de respectivement 6,5 et 20 ppm) des espèces liées par rapport à l'espèce libre permettent d'affirmer que ces espèces sont liées par respectivement une et trois liaisons P-O-Zr.

Le taux de greffage évalué par analyse chimique élémentaire n'est que de  $\text{P/Zr} = 0,10$  par rapport au taux de greffage de l'acide phosphorique sur les mêmes particules de zircone qui pouvait atteindre 0,24. Le faible taux de greffage peut être dû à l'encombrement stérique du greffon ou bien à sa forte acidité. Cette dernière hypothèse sera confirmée avec le greffage encore plus difficile de l'acide sulfuorodifluorométhylphosphonique (paragraphe 3.1.2.2).

### 2.2.2 Conductivité protonique

Les mesures de conductivité protonique ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles concernant la zircone greffée à l'acide phosphorique, présentées au paragraphe 2.2.3.

Les évolutions de la conductivité protonique en fonction de l'humidité relative variable pour les deux greffages sont comparées sur la Figure 20.



**Figure 20 :** Conductivité protonique à 20 °C en fonction de l'humidité relative de la zircone greffée à l'acide sulfophénylphosphonique (ASPP) et de la zircone greffée à l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Les échantillons ont été équilibrés 10 jours à 88% d'humidité relative avant la série de mesures (travail réalisé par D. Carrière [6]).

Le greffage de l'acide sulfophénylphosphonique permet d'obtenir des conductivités de deux ordres de grandeur plus élevées que le greffage à l'acide phosphorique pour des humidités relatives supérieures à 60%. Cette exaltation de la conductivité est observée alors que le taux de greffage de l'ASPP sur la zircone est deux fois moins élevé que celui du greffage à l'acide phosphorique. Ainsi la plus faible quantité de fonctions acides à la surface de la zircone est compensée par la force de l'acide sulfonique.

En revanche, la conductivité des particules greffées à l'ASPP est bien plus sensible à l'humidité relative. En effet, elle varie de cinq ordres de grandeur entre 90% et 20% d'humidité relative. En dessous de 40% d'humidité relative, cette conductivité devient même inférieure à celle de la zircone greffée à l'acide phosphorique.

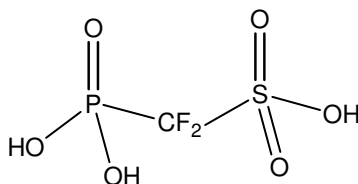
Le taux de greffage montre que la surface n'est pas couverte à la différence de la surface de zircone greffée à l'acide phosphorique. La conduction protonique ne peut alors se faire que suivant un mécanisme véhiculaire (défini en introduction), le véhicule étant l'eau. Cela explique pourquoi cette conductivité diminue fortement dès que l'humidité relative et donc le nombre de porteurs mobiles diminuent.

Cette sensibilité à l'humidité relative peut être diminuée en combinant plusieurs fonctions acido-basiques. Ainsi D. Carrière a développé un greffage mixte ASPP-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> qui donne un comportement de conductivité élevé à haute humidité relative (comme l'ASPP) mais stable à basse humidité relative (comme l'acide phosphorique) [6].



### 3 Fonctionnalisation organique de la surface de zircone par l'ASFP

Le greffage d'un acide fort tel que l'acide sulfophénylphosphonique a permis d'exalter notablement la conductivité protonique. Mais elle est restée fortement dépendante de l'humidité relative. Ce comportement, dû au faible taux de greffage, est lié à un effet de l'acidité mais également à un problème d'effet stérique dû à la présence du groupement phényle en milieu de molécule. De plus ce groupement phényle à cause de son encombrement stérique et de sa rigidité possède peu de degrés de liberté et une rotation gênée. Il freine donc sûrement la rotation de la molécule autour de l'axe C-S indispensable pour la réorientation de la molécule lors du transfert du proton. Ainsi, nous avons choisi d'étudier l'influence de ces paramètres en synthétisant un nouveau greffon : l'acide sulfodifluorométhylphosphonique :



**Figure 21** : la molécule d'acide sulfodifluorométhylphosphonique.

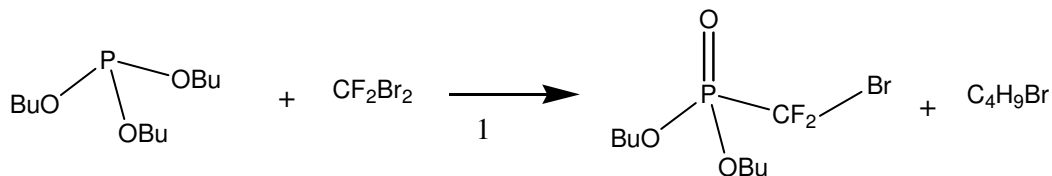
Cette molécule est analogue à l'acide sulfophénylphosphonique. Les deux molécules ne diffèrent que par leur chaîne centrale : le groupement phényle est remplacé par un groupement  $-CF_2$ . Ceci ne doit pas avoir une grande influence sur l'acidité du proton de l'acide sulfonique puisque les effets attracteurs mésomères et inducteurs du phényle sont remplacés par l'effet inducteur fort des fluors. Le maillon fluoré permet par ailleurs de respecter les contraintes de stabilité en milieu redox et à haute température (jusqu'à 200 °C). Enfin, le groupement  $-CF_2$  devrait réduire les problèmes d'encombrement stérique et entraîner une réorientation plus facile de la molécule. Nous présenterons donc, dans cette partie, la synthèse du greffon ASFP puis son greffage sur les particules de zircone et enfin les propriétés de conduction protonique.

#### 3.1 Synthèse organique de l'acide sulfodifluorométhylphosphonique (ASFP)

La synthèse organique de l'acide sulfodifluorométhylphosphonique (ASFP) a été réalisée à partir des conditions de synthèses décrites dans la littérature [28-29]. La réaction se fait en quatre étapes à partir du tributylphosphite. La première étape est une réaction de Mickaelis-Arbuzov. La deuxième étape permet de substituer le brome de bout de chaîne par une fonction sulfite. La troisième étape est l'oxydation de la fonction sulfite en sulfonate.

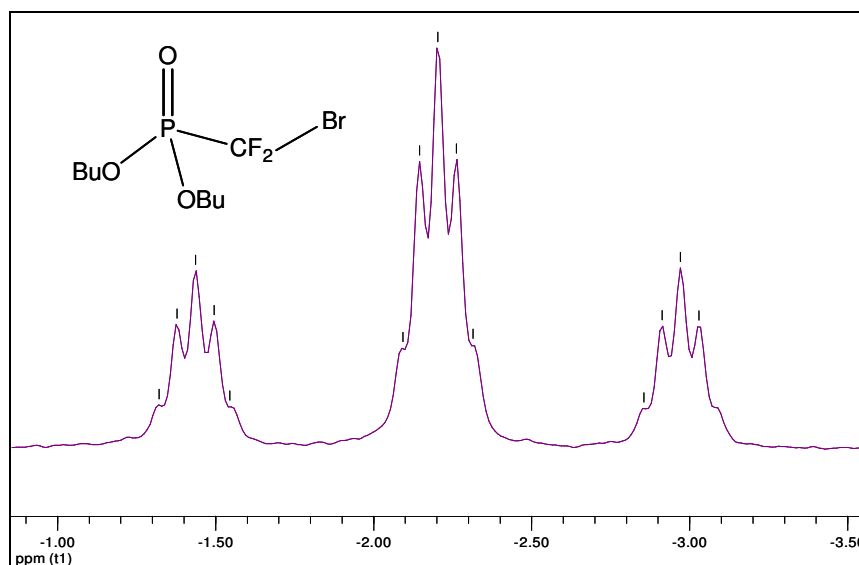
Enfin, la dernière étape sert à hydrolyser les fonctions butyles présentes sur le phosphore et à convertir le sulfonate en acide sulfonique.

### 3.1.1 Réaction de Michaelis-Arbuzov



Cette réaction se fait à partir de la tributylphosphite (126 mmol) et du dibromodifluorométhane (131 mmol), en tube scellé<sup>xvi</sup>. Le dibromodifluorométhane est ajouté à basse température alors que le tube est placé dans l'azote liquide. Le tube est scellé puis laissé réchauffer à température ambiante. La réaction se fait sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le second produit de réaction est ensuite éliminé par évaporation à 60 °C sous pression réduite pendant une heure.

Les produits intermédiaires issus des différentes étapes de synthèse ont été caractérisés essentiellement par RMN Haute Résolution sur un spectromètre 300 MHz. La RMN du <sup>31</sup>P, couplée <sup>1</sup>H, permet notamment de suivre la synthèse. Dans ce champ, le <sup>31</sup>P résonne à 121 MHz.



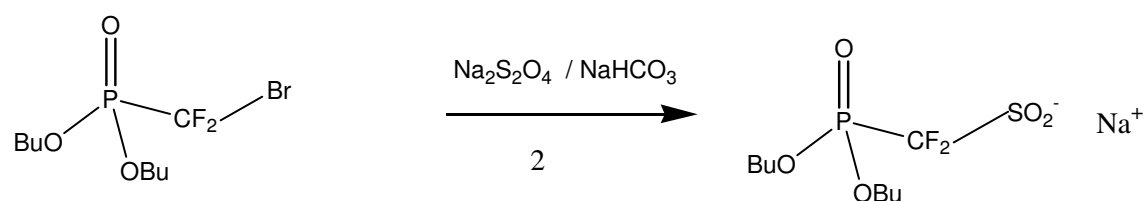
**Figure 22 :** Spectre RMN du <sup>31</sup>P couplé <sup>1</sup>H du produit issu de l'étape 1 dans le CDCl<sub>3</sub>.

<sup>xvi</sup> Une des tentatives de cette réaction sur la triéthylphosphite en réacteur non scellé a explosé suite à une surpression due au dégagement trop rapide de bromoéthane gazeux. Pour des raisons de sécurité, les réactions suivantes ont été réalisées exclusivement en tube scellé et à partir de la tributylphosphite qui dégage du bromobutane moins volatil.

Le spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  couplé proton montre un triplet de quintuplets. La Figure 22 montre un agrandissement mais le spectre entre 150 et -150 ppm ne montre pas d'autre signal. Le triplet est dû au couplage  $J$  entre le phosphore et les deux fluors voisins. Les quintuplets viennent du couplage  $J$  entre le phosphore et les deux protons des deux premiers groupements  $-\text{CH}_2$  des fonctions  $-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$  (notées  $-\text{OBu}$ ). Les couplages  $J$  mesurés sur ces spectres valent :  $J_{\text{P-F}} = 93,4 \text{ Hz}$  (dans la littérature, il était de  $92,8 \text{ Hz}$  [29]) et  $J_{\text{P-H}} = 6,7 \text{ Hz}$ .

Le spectre RMN du  $^1\text{H}$  montre une signature caractéristique des groupements butyles. Le rendement de cette étape est de 85%.

### 3.1.2 Sulfonation par la dithionite



Dans un ballon monocol surmonté d'un réfrigérant terminé par un robinet, sont introduits :

- 16,8 g (52 mmol) du produit obtenu à l'étape précédente
- 9,36 g (111 mmol) d'hydrogencarbonate de sodium
- 19,41 g (111 mmol) de dithionite
- 37,5 mL d'eau distillée
- 22,5 mL d'acétonitrile

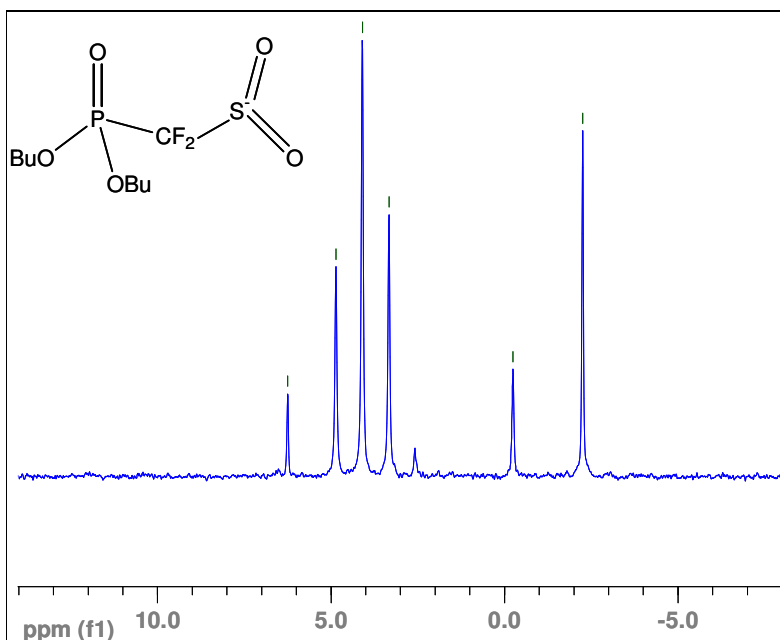
Le mélange est placé sous arrivée d'azote puis chauffé à reflux à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12 h exactement<sup>xvii</sup>.

Cette étape est la plus délicate du point de vue de la purification. En effet, les impuretés à éliminer sont majoritairement des sels inorganiques : la dithionite en excès, l'hydrogencarbonate de sodium. Il faut donc jouer sur l'affinité du produit pour les solvants organiques tels que le dichlorométhane grâce à ses deux chaînes butyle. On commence par évaporer, directement dans le ballon de réaction, les solvants à l'évaporateur rotatif sous vide. Pour éliminer toute trace d'eau on finit par évaporer directement à la pompe pendant une à deux heures. Lorsque le mélange est bien sec, on extrait le produit au dichlorométhane à chaud (avec un réfrigérant à air ou à eau). On filtre le mélange obtenu sur un filtre plissé. Le filtrat, translucide est évaporé à l'évaporateur rotatif et on obtient un solide blanc. L'opération est renouvelée jusqu'à ce qu'on n'extrait plus rien (environ 3 fois). Le produit obtenu est un

<sup>xvii</sup> Si le mélange est laissé réagir plus longtemps, il se forme d'autres produits secondaires.

solide blanc. Le spectre de masse de ce produit injecté en ionisation négative donne un pic d'intensité maximale à  $m/Z$  307 ce qui correspond bien au pic de masse de l'anion  $P(O)(OC_4H_9)_2CF_2SO_2^-$ .

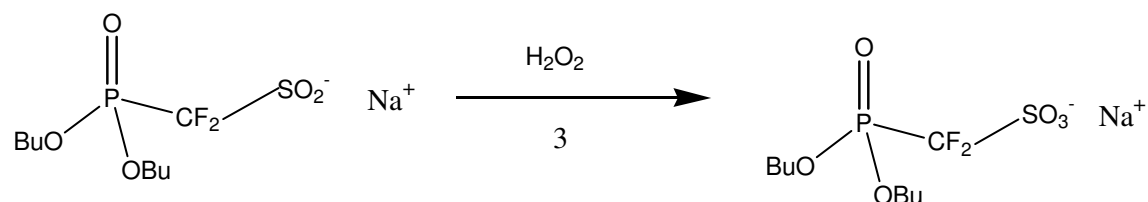
Le spectre RMN du  $^{31}P$  découplé  $^1H$  est présenté sur la Figure 23.



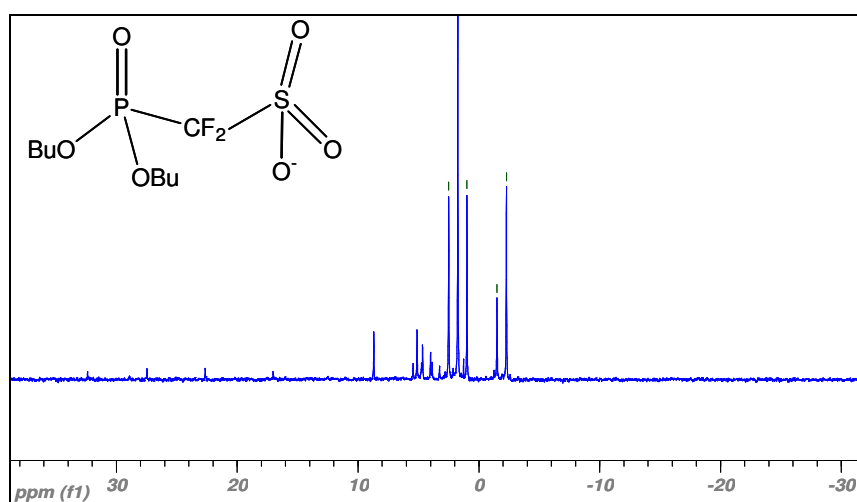
**Figure 23 :** Spectre RMN du  $^{31}P$  découplé  $^1H$  du produit issu de l'étape 2 dans le  $CDCl_3$ .

Cette fois, plusieurs signaux sont observables : un singulet peu intense à 6 ppm, un triplet vers 4 ppm qui est le produit attendu ( $J_{P-F} = 92,43$  Hz), un singulet peu intense vers 0 ppm et un singulet plus intense vers  $-2,26$  ppm. Tous les singulets sont des produits dans lesquels la liaison  $P-CF_2$  s'est clivée. Ce sont peut-être des produits hydrolysés de type  $P(O)(OH)R_2$ . Ces produits au cours de l'hydrolyse finale se transformeront en acide phosphorique qu'il sera alors possible d'éliminer. Comme on pouvait s'y attendre, le spectre RMN couplé  $^1H$  montre encore un triplet de quintuplet à la place du triplet observé sur le spectre découplé à 4 ppm. Le rendement de cette étape est de 35%.

## 3.1.3 Oxydation au peroxyde d'hydrogène de la fonction sulfite en sulfonate



Dans un ballon, sont introduits les 6 g (18 mmol) de produits obtenus à l'étape précédente, 1,8 mL d'eau oxygénée à 31% (20 mmol) et 30 mL d'eau distillée. Le mélange est agité à température ambiante pendant une quinzaine d'heures. En fin de réaction, le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du milieu réactionnel brut (Figure 24) montre un triplet à 1,74 ppm, correspondant au produit attendu ( $J_{\text{P-F}} = 90\text{Hz}$ ) et plusieurs singulets. Là encore, on peut espérer éliminer ces impuretés après l'hydrolyse. En revanche, il n'y a plus de produit de départ. Par ailleurs, la RMN  $^{31}\text{P}$  couplée  $^1\text{H}$  montre encore le triplet de quintuplets. La seule purification pour cette étape consiste à évaporer à l'évaporateur rotatif le solvant et l'excès d'eau oxygénée. Le produit obtenu est une huile avec un peu de solide.



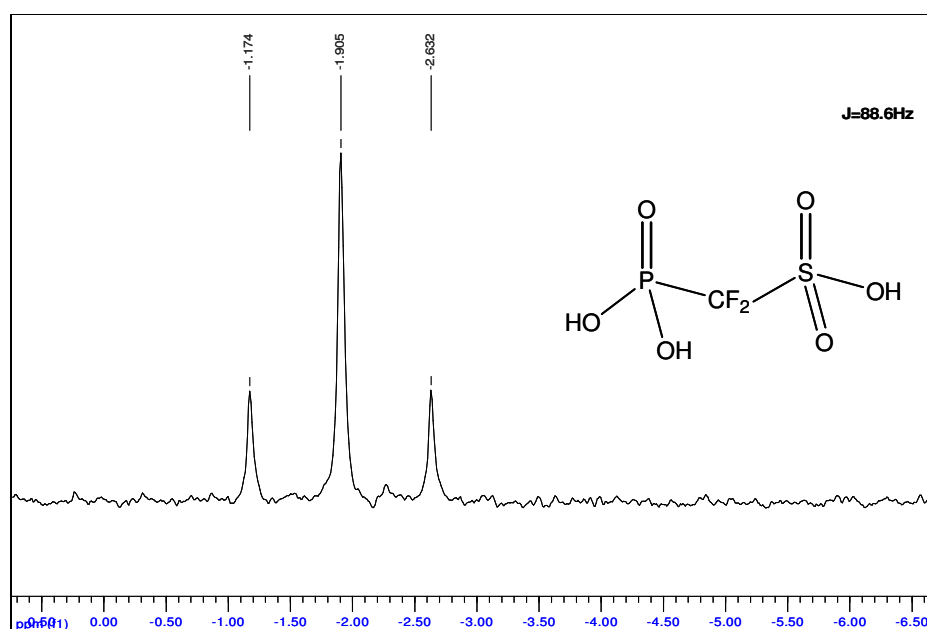
**Figure 24 :** Spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  découplé  $^1\text{H}$  du produit issu de l'étape 3 dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

Le rendement de cette étape est de 95%.

## 3.1.4 Hydrolyse des fonctions butyles

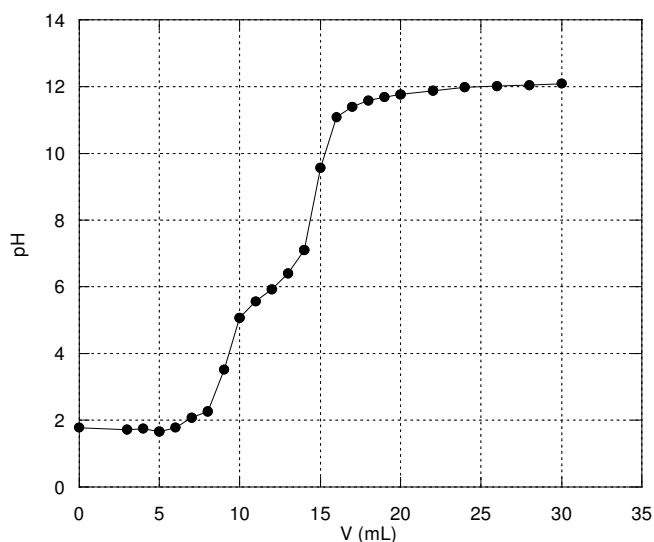


Dans un ballon, sont introduits les 6 g (17 mmol) de produit oxydé et 120 mL (1,38 mol) d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est chauffé à reflux à 90 °C pendant une nuit. Le produit obtenu est brun. En fin de réaction, le spectre RMN du produit brut montre qu'on n'a plus qu'un seul triplet à -1,9 ppm (Figure 25). Les autres singulets ont disparu comme on l'avait envisagé précédemment. La seule purification consiste à évaporer le solvant et ainsi l'acide chlorhydrique en excès. On obtient 4,26 g d'une huile brunâtre.



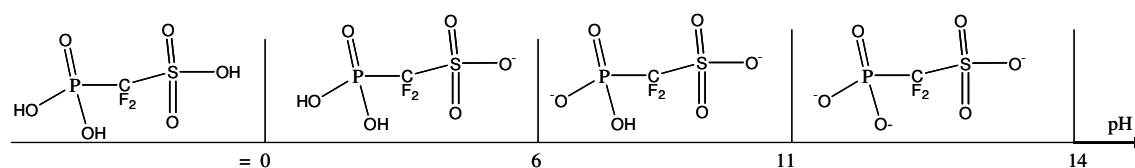
**Figure 25 :** Spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  couplé  $^1\text{H}$  du produit issu de l'étape 4 dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (qui n'est pas présenté ici) ne montre pas de signal puisqu'il n'y a plus de groupements butyles et que les protons présents dans la molécule finale sont labiles et sont difficilement observables. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  couplé  $^1\text{H}$  ne présente plus qu'un triplet et (dû au couplage avec les fluors) non plus un triplet de quintuplet comme lorsqu'il y avait encore les fonctions butyles donc le couplage avec le proton.



**Figure 26 :** Dosage acido-basique de l'ASFP par la soude à 0,1 mol/L.

Le produit obtenu à l'arrivée est l'acide sulfodifluorométhylphosphonique. Il comporte trois fonctions acides. Le dosage acido-basique de cet acide (Figure 26) permet de déterminer les pKa des trois acidités. La première acidité est forte et a donc un pKa inférieur ou égal à 0. La deuxième acidité est faible et présente un pKa vers 6. Enfin le troisième pKa est plus difficile à déterminer et se trouve vers 12. Le diagramme de prédominance des espèces en solution en fonction du pH est présenté sur la Figure 27.



**Figure 27 :** Diagramme de prédominance des différentes espèces en solution.

### 3.2 Greffage covalent de l'ASFP sur la surface de zircone

Le greffage se fait suivant le même protocole que celui des greffages à l'acide phosphorique et à l'ASPP.

La solution aqueuse d'acide sulfodifluorométhylphosphonique est ajoutée à la solution colloïdale de zircone dans des proportions telles que le rapport P/Zr soit supérieur à 0,24. Le pH de la solution de 1,7 est assez bas et ne favorise sans doute pas le greffage.

Le mélange est chauffé à reflux pendant quatre heures. Il est ensuite purifié par trois cycles de centrifugation-redispersion successifs.

Après élimination du dernier surnageant, le produit est séché à l'étuve à 120°C pendant une nuit.

### 3.2.1 Evaluation du taux de greffage

	Zr	P	C	S
Fraction massique (%)	54,72	2,63	1,20	1,66
Rapports molaires	1	0,141	0,166	0,085

**Tableau 9 :** Analyse chimique élémentaire de la poudre de zircone greffée à l'ASFP séchée.

Les résultats de l'analyse chimique élémentaire de la poudre obtenue après séchage (Tableau 9) montrent que la zircone contient effectivement de l'ASFP après greffage (les taux de phosphore et de soufre en sont la preuve).

Cependant, les quantités de phosphore et de soufre nous conduisent à penser que l'ASFP s'est dégradé pendant le greffage. En effet, dans la molécule d'ASFP, il y a un soufre pour un phosphore. Or, après greffage, il n'y a plus que 0,6 soufre par phosphore. Deux hypothèses peuvent correspondre à ce résultat : il peut y avoir eu clivage soit de la liaison P-C soit de la liaison C-S. Le clivage de la liaison P-C semble plus probable. Il faut alors considérer le greffage du produit issu de ce clivage qui est en fait de l'acide phosphorique.

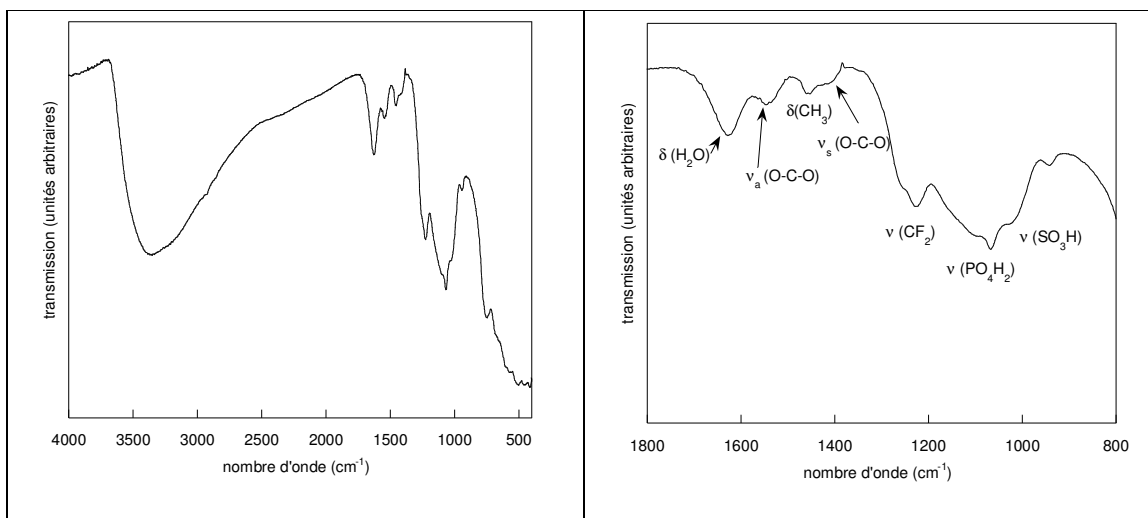
Par ailleurs, le spectre Infra Rouge de la poudre de zircone greffée montre qu'il reste des acétates (Figure 28). En effet, les bandes de vibrations antisymétrique et symétrique du groupement O-C-O à 1540 et 1420  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la bande de déformation des  $-\text{CH}_3$  à 1460  $\text{cm}^{-1}$  sont encore très visibles.

On voit par ailleurs apparaître :

- une bande de vibration des  $-\text{CF}_2$  à 900  $\text{cm}^{-1}$ ,
- l'absorption forte à 1060  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la superposition de diverses vibrations du polyèdre  $\text{H}_2\text{PO}_4$  (élongations symétriques et antisymétriques de O-P-O, déformation de P-O-H).
- une bande de vibration du groupement  $\text{SO}_3\text{H}$  qui est située entre 900 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

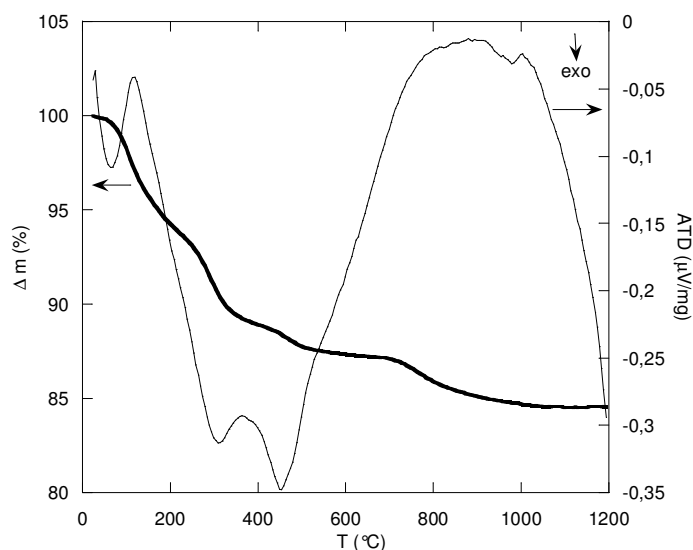
Enfin, la bande large entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des  $-\text{OH}$  de l'eau résiduelle. Vers 2900-3000  $\text{cm}^{-1}$ , la bande de vibration des  $\text{CH}_3$  est repérable. Enfin les bandes de vibrations aux nombres d'ondes inférieures à 750  $\text{cm}^{-1}$  correspondent principalement au réseau de zircone.





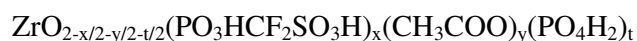
**Figure 28 :** Spectre Infra Rouge en transmission de la zircone greffée à l'ASFP dispersé dans une matrice de KBr a) entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , b) entre 400 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous avons donc constaté d'une part que l'ASFP s'était partiellement décomposé (d'après les résultats de l'analyse chimique élémentaire) et d'autre part qu'il restait des acétates (d'après le spectre Infa Rouge). Nous allons donc déterminer la composition exacte de notre produit à partir de l'analyse thermogravimétrique différentielle (Figure 29) compte tenu de ces deux constatations.



**Figure 29 :** Analyse thermogravimétrique différentielle de la poudre de zircone greffée à l'ASFP à une vitesse de 10 K/min.

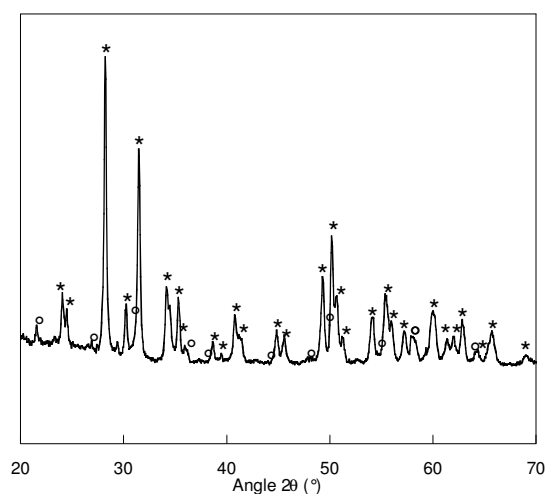
La formule du produit de départ peut se paramétrer comme suit :



L'acide phosphorique (issu de la décomposition de l'ASFP) peut être lié d'autres manières (voir paragraphe 2.2.2) mais on négligera les pertes de masses liées aux déshydratations et entraînant ces autres modes de greffages.

Etant donné les taux de greffages obtenus lors de la fonctionnalisation de la zircone par l'acide phosphorique et sachant qu'il y a en moyenne un zirconium sur cinq en surface pour des particules d'environ 5 nm, on s'attend à ce que  $x + y + t \approx 0,2$  (1) si le greffage a été fait par une substitution de l'acétate par l'ASFP. Mais on discutera sans doute un greffage incomplet lié au pH très bas qui désorbe des acétates mais ne greffe pas des phosphonates.

Pour déterminer la nature du produit obtenu en sortie d'ATG, on l'analyse par diffraction des rayons X (Figure 30).



**Figure 30 :** Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de zircone greffée en sortie d'analyse thermogravimétrique différentielle. Elle a été chauffée jusqu'à 1200°C. Les pics repérés par \* correspondent aux pics des phases monocliniques et cubiques de la zircone d'après les fiches 37-1484 et 27-0997<sup>xviii</sup>. Les pics pointés par des ° correspondent aux pics de la phase cristalline du phosphate de zirconium  $ZrP_2O_7$  identifiés à l'aide de la fiche JCPDS 29-1399.

A l'arrivée, il ne reste donc plus que de la zircone  $ZrO_2$  et du phosphate de zirconium sous forme  $ZrP_2O_7$ . Ceci est confirmé par l'analyse du diagramme de diffraction des rayons X du produit récupéré en sortie d'ATG (Figure 30). Il nous reste alors 84,3% de masse qui correspond à :  $(1-x/2-t/2) ZrO_2 + (x+t)/2 ZrP_2O_7$

Soit pour une mole de Zr :  $123,2 (1-(x+t)/2) + 265(x+t)/2 = 123,2 + 71 (x+t)$

L'ATG peut sans doute s'interpréter comme la somme de la déshydratation endothermique de départ puis de trois pertes de masses exothermiques successives. Celle du

<sup>xviii</sup> Base de données cristallographiques JCPDS-International Center for Diffraction Data 1997.

milieu correspond à peu près à la température de décomposition des acétates de la zircone non greffée. La décomposition est plutôt 450 °C que 390 °C mais cela peut s'expliquer par la dilution des acétates.

La décomposition vers 200 °C serait les têtes de sulfonates qui partent, celle vers 650 °C les fluorophosphonates. Cette température de décomposition est d'ailleurs étonnamment haute.

- Le départ des acétates à 450 °C donne 1,7% de perte de masse. Cela correspond au remplacement du ligand  $y \text{ CH}_3\text{COO}^-$  par  $y/2 \text{ O}^{2-}$  soit une variation de masse  $y*51 \text{ g}$ .

$$\text{On a donc } y = \frac{1.7\%}{51} \frac{123 + 71(x + t)}{84.3\%} \quad (2)$$

- Le départ des ASFP, pris sur les deux étapes à 200 °C et 650 °C, donne 8,5 % de perte de masse. Cela correspond au remplacement de  $x/2 [\text{O}]^{2-} + x [\text{PO}_3\text{HCF}_2\text{SO}_3\text{H}]^-$  par  $x/2 [\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  soit une variation de masse de  $x*132 \text{ g}$ .

$$\text{On a donc } x = \frac{8.5\%}{132} \frac{123 + 71(x + t)}{84.3\%} \quad (3)$$

On a donc 3 relations reliant x, y et t :

$$x + y + t = 0,2 \quad (1)$$

$$-71x + 2529 y - 71t = 123 \quad (2)$$

$$1238x - 71t = 123 \quad (3)$$

on en déduit  $x = 0,102 \quad y = 0,053 \quad t = 0,045$

Ces résultats doivent être rapprochés de ceux obtenus avec l'analyse chimique élémentaire (Tableau 10) sachant qu'on peut écrire :  $\text{P/Zr} = x + t$ ,  $\text{S/Zr} = x$  et  $\text{C/Zr} = x+y$ . Les résultats sont en très bon accord.

	P/Zr	C/Zr	S/Zr
Analyse thermogravimétrique	0,147	0,155	0,102
Analyse Chimique Élémentaire	0,141	0,166	0,085

**Tableau 10 :** Comparaison de la composition chimique déterminée par l'analyse thermogravimétrique et par l'analyse chimique élémentaire.

En conclusion :

- On a donc une décomposition des fluorophosphonates associée à un clivage de la liaison P-C en milieu acide  $\text{HO}_3\text{P-CF}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_3\text{P-OH} + \text{HCF}_2\text{R}$

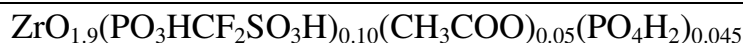
- L'hypothèse qui consistait à prendre  $x+y+t = 0,2$  semble acceptable puisque les résultats obtenus dans le cadre de cette hypothèse sont corrects. De plus, nous n'avons pas utilisé l'information de la perte de masse entre le produit déshydraté (après la marche correspondant au départ de l'eau) et le produit final. Cette perte de masse doit nous permettre d'accéder à la masse molaire du produit déshydraté.

$$\text{Ainsi, } \frac{M_{\text{final}}}{M_{\text{deshydraté}}} = \frac{123,2 + 71(x+t)}{M_{\text{deshydraté}}} = \frac{84,3}{94,5} \text{ ce qui nous conduit à } M = 149,5 \text{ g/mol.}$$

Si on utilise maintenant la formule du produit écrite ci-dessous, on obtient  $M = 149,8 \text{ g/mol}$ .

Les résultats sont donc en bon accord et l'hypothèse  $x+y+t = 0,2$  est donc valable.

- La formule du produit déshydraté (c'est-à-dire après départ de l'eau adsorbée et condensation éventuelle des hydroxyles de surface) s'écrit :



Hormis le problème de la décomposition de l'ASFP, le greffage est incomplet bien que l'ASFP ait été introduit en excès lors du greffage. Il faut donc essayer de comprendre plus en détail les raisons de ce faible greffage. Si dans le cas de l'ASPP, l'hypothèse de l'encombrement stérique semblait tout à fait acceptable, elle ne l'est plus dans le cas de l'ASFP. Il semblerait donc que ce soit plutôt un effet de la forte acidité de l'acide sulfurique et un effet inducteur des fluors sur la liaison Zr-O-P. Cette formule a ignoré la présence de Zr-OH éventuels dont on ignore la quantité mais qui n'affecterait pas la discussion sur les taux de greffages et les acétates résiduels.

### 3.2.2 Influence du pH sur le taux de greffage

La caractérisation du greffage de l'acide phosphorique sur la zircone a montré qu'un anion phosphate monovalent remplaçait un acétate monovalent.



Le pH de la solution colloïdale de zircone utilisée est compris entre 3 et 4. La solution d'acide phosphorique utilisée pour les greffages a une concentration de 0,15 mol/L et un pH de 2,1. Ainsi lorsque les deux solutions sont mélangées, le pH de la solution obtenue est compris entre 2 et 4. On est alors dans la zone de prédominance de la forme dissociée une fois :  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . La fonction ionisée  $\text{P-O}^-$  est un meilleur nucléophile que les fonctions  $\text{P-O-H}$  et le greffage va donc se faire essentiellement via cette fonction tandis que les deux autres fonctions  $\text{P-O-H}$  restent intactes et permettent ainsi la conduction protonique. Ceci explique pourquoi l'espèce greffée par une liaison  $\text{P-O-Zr}$  est largement majoritaire devant les autres espèces greffées par deux ou trois liaisons  $\text{P-O-Zr}$ .

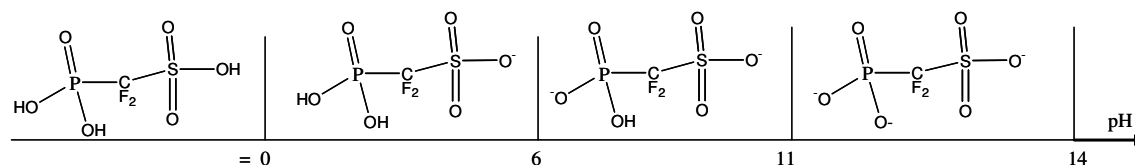
Dans le cas des acides sulfophosphoniques (ASPP et ASFP), les pKa sont différents puisqu'on a introduit des fonctions fortement attractrices. Les pKa de ces acides ont été déterminés par une titration acido-basiques.

-Les premiers pKa sont inférieurs à 0 (les fonctions acides sulfoniques sont des fonctions acide fort).

-La deuxième acidité qui correspond à un  $\text{P-O-H}$  a un pKa de 6 dans le cas de l'ASFP et de 7 pour l'ASPP. Ceci est logique puisque le groupement  $\text{CF}_2$  est plus attracteur que le groupement phényle.

-Enfin, la troisième acidité est difficile à doser et son pKa n'est donc pas déterminé précisément<sup>xix</sup> mais il est vers 11-12.

Nous rappelons le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques présenté Figure 27 :



Nous allons raisonner sur l'ASFP mais le raisonnement est identique pour l'ASPP.

La solution colloïdale de zircone a toujours un pH compris entre 3 et 4. L'addition de l'acide sulfophosphonique va entraîner une diminution de pH mais celui-ci va rester dans la gamme 0-6 pour laquelle l'acide est sous forme  $(\text{OH})_2\text{OP-CF}_2\text{-SO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ . Dans ces conditions, le greffage ne peut se faire que par une fonction  $\text{P-O-H}$  qui est un bien moins bon nucléophile que la fonction  $\text{P-O}^-$ . Ceci explique pourquoi le rendement de greffage est bien moins bon dans le cas des acides sulfophosphoniques que dans le cas de l'acide phosphorique.

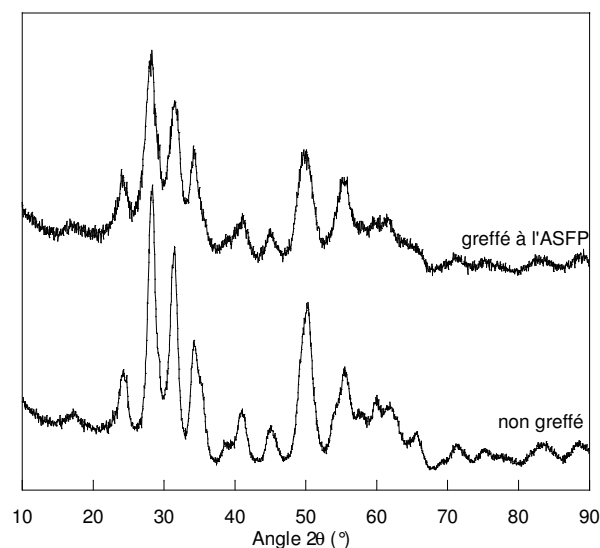
<sup>xix</sup> C'est également le cas pour l'acide phosphorique.

On pourrait alcaliniser le milieu pour se placer dans de meilleures conditions de greffage mais on perd alors l'acidité de l'acide sulfonique, essentielle pour la conduction protonique et en se reprotoquant, l'acide phosphonique pourrait se désorber.

### 3.2.3 Mise en évidence de la covalence du greffage

Nous avons quantifié le greffage en déterminant la composition chimique du produit obtenu, mais il faut également déterminer si ce greffage est covalent.

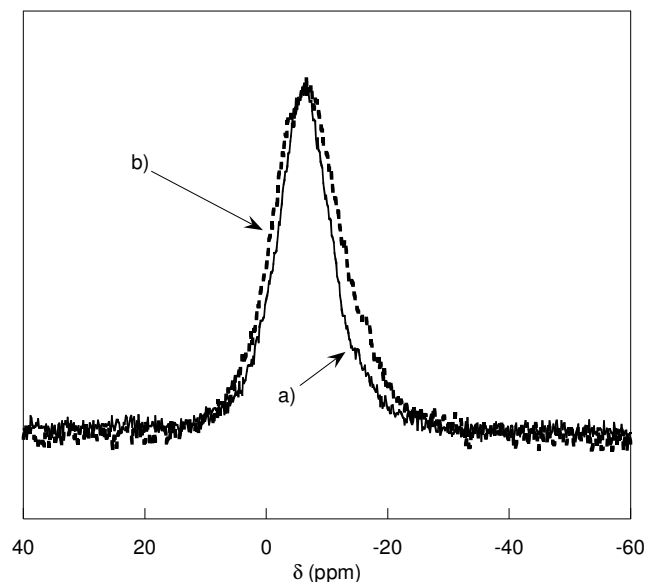
Comme dans le cas des greffages précédents (à l'acide phosphorique et à l'acide sulfophénylphosphonique), le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de zircone greffée à l'ASFP est proche de celui de la poudre de zircone non greffée (Figure 31). On observe cependant un léger élargissement des pics de diffraction après greffage qui est peut être dû à une dissolution partielle des particules. Le cœur des particules n'est donc pas altéré par le greffage quelque soit l'acide phosphonique utilisé tant que l'acide est suffisamment dilué.



**Figure 31 :** Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de zircone non greffée et de la poudre de zircone greffée à l'ASFP.

Le spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  de la zircone greffée à l'ASFP a été réalisé sur le spectromètre RMN 360 MHz avec la sonde Mas Bruker en rotation à l'angle magique à 15 kHz. Ce spectre présente un pic large (Figure 32a)), qui montre que le greffage est covalent et que l'espèce phosphatée n'est pas seulement adsorbée avec une rotation libre. Le maximum du pic se situe à -6 ppm comparable au spectre de la zircone greffée à l'acide phosphorique. Il n'y a plus

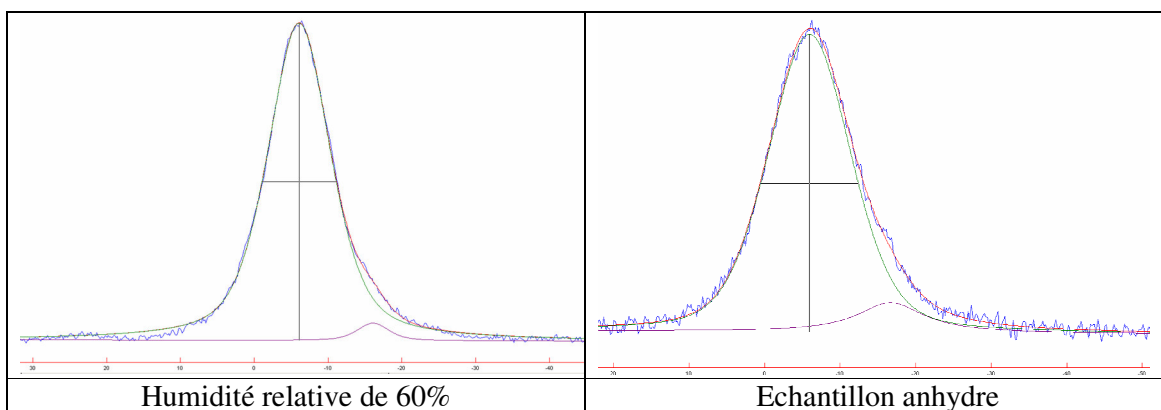
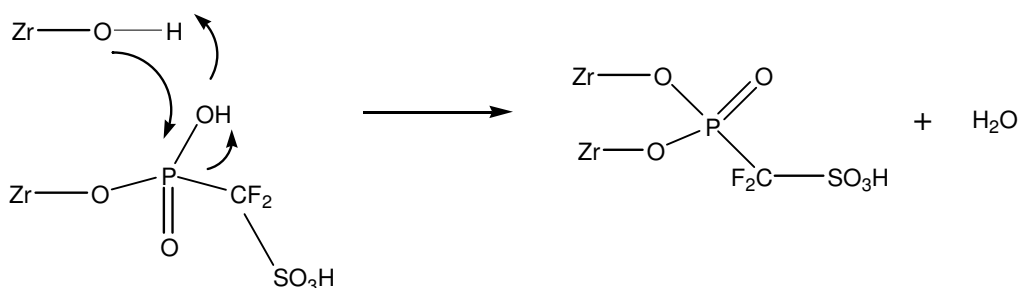
d'espèce ASFP libre, qui présenterait un pic fin vers -2 ppm (Figure 25). Par ailleurs, le pic large n'est en fait pas symétrique, ce qui veut dire qu'il n'y a pas qu'un seul pic.



**Figure 32 :** Spectres RMN MAS du  $^{31}\text{P}$  à 15 kHz de la poudre sèche de  $\text{ZrO}_2$  traitée par l'ASFP a) dans les conditions ambiantes d'humidité, b) après déshydratation à 120 °C.

En faisant un ajustement, à l'aide du logiciel DmFit 2005, avec deux fonctions de type Voigt, il apparaît bien deux pics RMN : l'un à -6 ppm, l'autre bien moins intense à -16 ppm, (Figure 33). Le rapport des aires des deux pics est de 9,7 : 0,3. Il faut noter cependant que ces deux pics contiennent sûrement également les contributions des espèces issues du clivage de la liaison P-C de l'ASFP qui sont analogues aux espèces issues du greffage de l'acide phosphorique sur la zircone. Comme l'acide phosphorique et l'ASFP ont des déplacements chimiques voisins lorsqu'ils sont libres (respectivement 0 et -2 ppm), les espèces provenant de leurs greffages sur la zircone vont résonner à des déplacements chimiques très voisins peu discernables en RMN à l'état solide.

Le spectre RMN du produit après déshydratation à 120 °C pendant une nuit, diffère du précédent. D'une part, il est élargi, d'autre part, le deuxième pic à -16 ppm semble plus important que précédemment. Lorsque ces pics sont modélisés, toujours avec DmFit, on retrouve bien les deux pics précédents mais avec un rapport d'aires de 9 : 1. Ainsi, en chauffant à 120 °C, il y a non seulement élimination de l'eau adsorbée mais probablement réaction d'une fonction P-O-H avec un site de surface libre. Ceci augmente sa connectivité de  $\text{Q}^1$  à  $\text{Q}^2$ .



**Figure 33 :** Modélisation des pics contenus dans le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la zircone greffée à l'ASFP.

	Position (ppm)	Largeur (Hz)	Aire (%)
RH = 60%	-6,1	1400	97%
	-16,1	700	3%
Anhydre	-5,9	1900	90%
	-16,6	1400	10%

**Tableau 11 :** Caractéristiques des pics obtenus par modélisation du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation de la poudre de zircone greffée à l'ASFP.

*En conclusion, l'ASFP a été greffé de manière covalente à la zircone. Cependant, ce greffage est incomplet (il reste des acétates). De plus une partie de l'ASFP s'est décomposée en acide phosphorique qui est également greffé.*

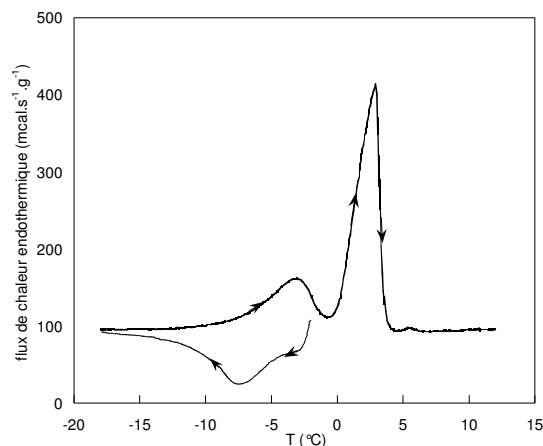
### 3.3 Caractérisation du matériau greffé

Dans cette partie, nous allons caractériser la porosité de cette poudre de zircone greffée à l'ASFP puis étudier l'adsorption d'eau dans cette poudre et la cinétique de l'eau dans cette poudre.

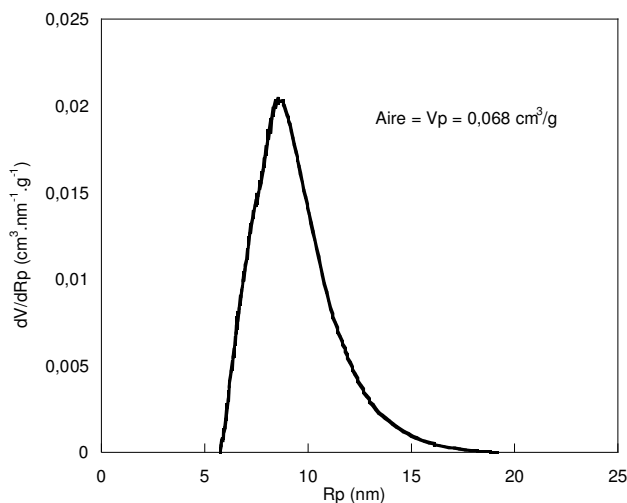


### 3.2.1 Taille et forme des pores de la poudre greffée

La même expérience de thermoporométrie que celle décrite au paragraphe 1.4.1 a été effectuée sur la poudre de zircone greffée à l'ASFP. Les mêmes grandeurs caractéristiques en sont extraites : le volume poreux, la taille des pores et la forme probable de ces pores. Le thermoporogramme est présenté sur la Figure 34, les différentes distributions de volume poreux en fonction du rayon de courbure des pores sont présentées sur la Figure 35 et la Figure 36.



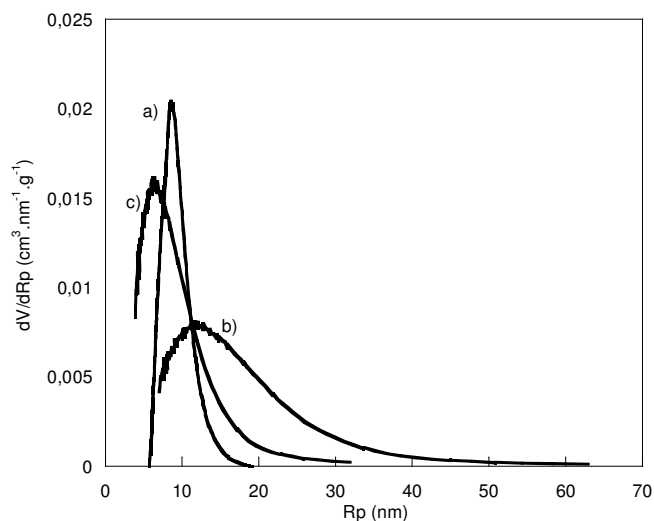
**Figure 34 :** Thermoporogrammes d'un échantillon de zircone greffée à l'ASFP, saturé à l'eau. Vitesse de balayage :  $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . Les valeurs sont rapportées à la masse d'échantillon sec.



**Figure 35 :** Distribution expérimentale du volume poreux en fonction du rayon de courbure moyen des pores dans la poudre de zircone greffée à l'ASFP sèche par unité de masse sèche.

La courbe présentée sur la Figure 35 présente un maximum pour un rayon de courbure de 8,6 nm. La distribution est beaucoup plus large que dans le cas de la zircone non greffée.

L'aire de la courbe est de  $0,068 \text{ cm}^3/\text{g}$ . On peut en déduire la fraction volumique poreuse comme cela a été présenté au paragraphe 1.4.1. Elle est de 30%.



**Figure 36 :** Distribution du volume des pores déterminée à partir de a) la courbe de solidification, b) la courbe de fusion dans l'hypothèse de pores sphériques, c) la courbe de fusion dans l'hypothèse de pores cylindriques.

Les distributions de volume poreux ont également été tracées dans les deux hypothèses de pores sphériques et de pores cylindriques. Il est beaucoup plus difficile de trancher entre les deux formes que dans le cas de la zircone non greffée.

Les grandeurs extraites des données de thermoporométrie sont comparées pour la zircone greffée et la zircone non greffée dans le Tableau 12.

	Avant greffage	Après greffage ASFP
Taille de pores (rayon)	5,4 nm	8,6 nm
Taille des pores dans l'hypothèse de pores sphériques	10 nm	11 nm
Taille des pores Dans l'hypothèse de pores cylindriques	5 nm	6 nm
Forme des pores	cylindriques	non déterminé
Fraction poreuse déterminée par thermoporométrie	46%	30 %
Fraction poreuse du produit pastillé	49%	53 %

**Tableau 12 :** Comparaison des données extraites de la thermoporométrie pour la zircone avant et après greffage à l'ASFP.

La porosité déterminée par thermoporométrie et qui correspond à la porosité entre agrégats a diminué après le greffage. La fraction poreuse déterminée par simple pesée sur le

produit pastillé est supérieure à celle déterminée par thermoporométrie puisqu'elle prend en compte les deux porosités (entre grains primaires et entre agrégats).

*En conclusion, le greffage a une influence sur les propriétés de porosité de la poudre de zircone. En fait, ce greffage modifie la charge de surface et les interactions électrostatiques entre les particules et va donc modifier la façon dont les particules vont s'assembler pendant le séchage c'est pourquoi la porosité diminue après greffage.*

### 3.2.2 Adsorption de l'eau à la surface de la poudre

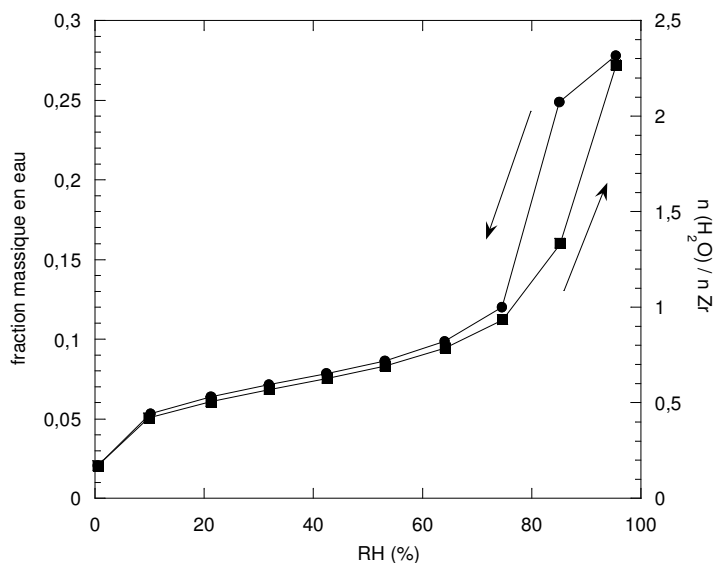
L'isotherme d'adsorption d'eau dans la poudre de zircone greffée est réalisée sur un DVS Advantage SMS par mesure de la prise de masse (à l'aide d'une balance de précision) en fonction de l'humidité relative à température fixée à 25 °C. L'humidité relative est le rapport de la pression partielle en eau et de la pression de vapeur saturante. Pour contrôler cette humidité relative, il y a un balayage par deux gaz, un d'azote sec et un saturé en humidité (flux d'azote ayant bullé dans l'eau). Le débit respectif de chacun des deux est imposé, et l'humidité relative résultante est mesurée par un détecteur à point de rosée. Ce détecteur mesure la température telle que l'eau commence à condenser sur une surface refroidie, la condensation étant mesurée optiquement.

Pour réaliser la descente (c'est-à-dire aller des fortes humidités relatives aux faibles humidités relatives), la poudre est d'abord saturée en eau puis laissée à équilibrer avec une humidité relative de 95% pendant 48 h. Puis cette humidité relative est diminuée. Entre chaque point, une dizaine d'heures est nécessaire pour atteindre l'équilibre. En fin de mesure, l'échantillon est séché complètement puis la courbe « retour » est réalisée en augmentant l'humidité relative. Une hystérèse est observée entre 80 et 95% d'humidité relative.

Nous avons tracé d'une part la fraction massique en eau (c'est-à-dire la prise de masse ramenée à la masse de produit sec) et d'autre part, le nombre de moles d'eau ramené à 1 mole de zirconium<sup>xx</sup> ( $n\text{H}_2\text{O}/n\text{Zr}$ ) en fonction de l'humidité relative (Figure 37). Nous n'avons pas tracé le nombre de mole d'eau rapporté au nombre de zirconium de surface car cela implique une hypothèse sur le nombre de sites de surface. Mais en gros, il faut multiplier par cinq puisque un zirconium sur cinq se trouve en surface de grains d'environ 5 nm.

---

<sup>xx</sup> Pour cela, il faut connaître la masse molaire du produit greffé anhydre. On se réfère à la formule du produit déterminée par analyse de l'ATG (Figure 29), et on obtient  $M = 149.5$  g/mol.



**Figure 37 :** Isotherme d'adsorption d'eau à 25 °C pour la poudre de zircone greffée à l'ASFP.

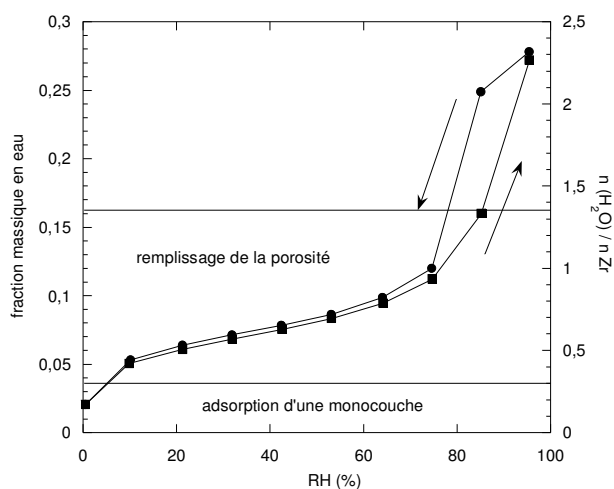
Cette isotherme peut être utilisée pour déterminer les différents types d'eau présents dans la poudre selon l'humidité relative. La détermination de ces différents types d'eau sera utilisée ensuite pour comprendre les mécanismes de conduction protonique et de dynamique des protons à la surface des particules.

Le volume poreux déterminé par thermoporométrie est  $V_p = 0,068 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Le nombre de moles d'eau nécessaire pour remplir les pores est de  $n_{H_2O} = d_{\text{eau}} * V_p / M(H_2O)$  en raisonnant sur un gramme de produit. Il faut ensuite ramener cette quantité à la quantité de zirconium présente dans ce gramme de produit. La masse molaire de la zircone greffée à l'ASFP, déterminée à partir des données d'ATG est de 149,5 g/mol. Il y a donc  $n_{Zr} = 0,0067 \text{ mol}$  dans un gramme.

Ainsi pour remplir un volume poreux de  $0,068 \text{ cm}^3/\text{g}$ , il faut introduire une quantité d'eau de  $n_{H_2O}/n_{Zr} = 0,56$ . Cependant, nous avons vu précédemment que le type de porosité mesurée par thermoporométrie ne prenait en compte qu'une certaine gamme de pores. La quantité d'eau nécessaire pour remplir la porosité déterminée par cette méthode est donc sous estimée. Le volume poreux déterminé par adsorption d'azote (méthode BJH) est plutôt compris entre 0,12 et  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Pour remplir une telle porosité, il faut alors un rapport  $n_{H_2O}/n_{Zr}$  entre 0,99 et 1,65. On voit, sur la Figure 37, que aux fortes humidités, on introduit jusqu'à 2 moles d'eau par Zr mais il y a aussi de la macroporosité.

Nous allons maintenant déterminer la quantité d'eau nécessaire pour recouvrir la surface des particules d'une monocouche d'eau. Nous allons considérer la surface maximale, c'est-à-dire

comme si toutes les particules primaires étaient complètement individualisées et que toute leur surface était accessible. Nous raisonnons sur un gramme de produit. La densité de la zircone dense étant 5,8, le volume total de zircone est  $V = 0,172 \text{ cm}^3$ . Le volume d'une particule sphérique de diamètre moyen 6 nm est  $113 \text{ nm}^3$ . Dans un gramme de zircone, il y a alors  $1,52 \cdot 10^{18}$  particules. Chaque particule a une surface de  $113 \text{ nm}^2$ . La surface globale est donc de  $1,71 \cdot 10^{22} \text{ Å}^2$ . Les molécules d'eau ne se juxtaposent pas sur la surface, elles s'adsorbent sur des sites d'adsorption, c'est-à-dire sur les sites de surface. Ces sites sont en moyenne distants de la distance Zr-Zr c'est-à-dire de  $3,6 \text{ Å}$ . Donc il y aura une molécule d'eau par carré de surface  $3,6 \cdot 3,6 \text{ Å}^2$ . Finalement le nombre de molécules d'eau nécessaire pour recouvrir la surface de l'ensemble des particules est de  $1,32 \cdot 10^{21}$ . Cela correspond à  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  et à  $n_{\text{Zr}} = 0,0067 \text{ mol}$ . Il faut donc  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Zr}} = 0,3$  pour recouvrir la surface d'une monocouche. Cette fois, nous avons plutôt surévalué cette valeur, puisqu'il est fort probable que la surface accessible soit moindre. On peut donc représenter schématiquement la situation comme suit :



En conclusion, nous avons essayé d'estimer les quantités d'eau nécessaires pour adsorber une monocouche d'eau à la surface de l'ensemble des particules. On recouvre la surface des particules dès  $\text{RH} = 20\%$ . Cette eau est alors liée fortement par liaisons hydrogènes notamment. Puis nous avons estimé celle nécessaire pour remplir la totalité de la porosité. Lorsque la porosité est remplie, l'eau est libre (mais confinée dans le poreux) et on parlera d'eau « bulk ». Grâce à l'isotherme d'adsorption nous connaissons l'humidité relative avec laquelle nous devons équilibrer notre poudre pour introduire la quantité d'eau voulue. Cependant, il faut avoir une idée de la cinétique de diffusion de l'eau dans la poudre pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre.

### 3.2.3 Cinétique de diffusion de l'eau dans la poudre

Nous avons estimé le coefficient de diffusion macroscopique dans les poudres par la vitesse de réhydratation d'une pastille de zircone préalablement déshydratée.

Nous avons étudié une zircone greffée à l'ASFP. L'expérience a été effectuée sur une pastille de hauteur  $h = 0,82$  mm et de diamètre  $d = 13$  mm. La pastille anhydre a une masse de 0,2964 g. Ceci représente une densité de 2,72 et une porosité de 53% par rapport à la zircone massive de densité 5,8. La cinétique de prise de masse a été obtenue sur une pastille déshydratée à  $T = 150^\circ\text{C}$ , refroidie à température ambiante dans un flacon scellé puis placée sur une balance placée dans une atmosphère d'humidité relative est de 40%. Cette balance est interfacée avec un ordinateur qui récupère les données toutes les 10 secondes. Malheureusement, il n'a pas été possible de faire varier l'atmosphère car la balance n'était pas étanche. Il est possible que le coefficient de diffusion de l'eau varie en fonction de sa composition et cette expérience ne donne qu'une valeur moyenne du coefficient de diffusion. La courbe de reprise de masse, présentée sur la Figure 38, est exprimée en fonction de la teneur en eau rapportée à la quantité de zirconium. Sachant qu'il y a approximativement 20% des atomes de zirconium en surface des particules, l'adsorption finale correspond donc à une molécule d'eau par site de surface.

On peut considérer que l'eau s'adsorbe à la surface de la pastille avec une concentration proportionnelle à la pression partielle en eau  $c_0 = k P(\text{H}_2\text{O})/P_{\text{sat}}$ . On considérera que la concentration initiale dans la pastille est nulle  $c(t=0)=0$ . Le problème de la diffusion de l'eau dans la pastille est bien connu. Il s'agit de la diffusion atomique dans une tranche d'épaisseur  $L$  sachant que ses deux faces ( $x = 0$ ,  $x = L$ ) ont une concentration mise à la valeur  $c_0$  au temps initial [30].

L'eau pénètre dans la pastille en suivant la deuxième loi de Fick :  $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

La résolution de cette équation pour une pastille qu'on assimilera à une tranche de longueur infinie devant son épaisseur donne la quantité d'eau totale qui pénètre à l'intérieur de la pastille au bout d'un temps  $t$  par la relation suivante :

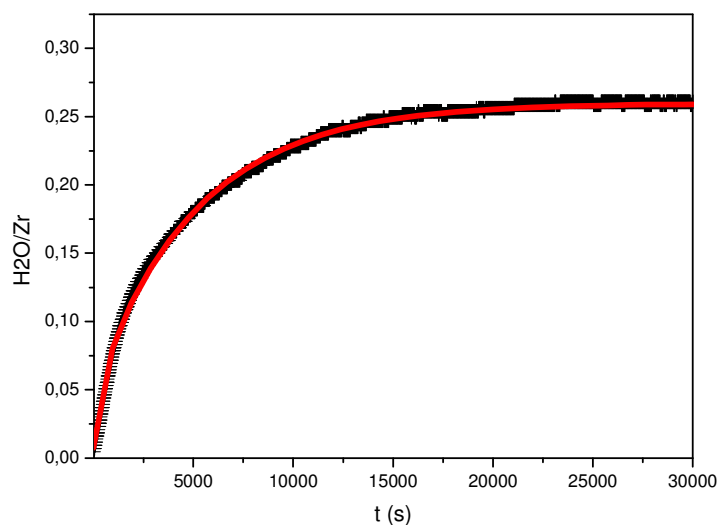
$$c(t) = c_0 \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ - \left( \frac{(2n+1)\pi}{L} \right)^2 D t \right] \right\}$$

Nous avons utilisé la sommation limitée aux 7 premiers termes ( $0 \leq n \leq 6$ ) pour effectuer la modélisation qui est montrée sur la Figure 38. Cette modélisation permet d'évaluer un coefficient de diffusion  $D(\text{H}_2\text{O}) = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  à température ambiante. Cette

valeur est à comparer aux coefficients de diffusion de l'eau à température ambiante qui valent  $D(\text{H}_2\text{O}/\text{air}) = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $D(\text{H}_2\text{O}/\text{eau}) = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [31].

Le fait que le coefficient de diffusion de l'eau dans notre pastille soit beaucoup plus faible que celui de diffusion de l'eau dans l'air indique que le phénomène de diffusion dans la porosité (avec un effet de tortuosité qui ne dépasserait pas un ordre de grandeur) n'est pas le phénomène physique important. On peut donc considérer que la diffusion de l'eau à la surface des grains est bien l'étape limitante. Il aurait été intéressant de pouvoir faire varier les pressions partielles de vapeur d'eau ainsi que la température pour voir si la diffusion de l'eau est thermiquement activée mais cela n'a pas été faisable.

Par ailleurs, il est possible de calculer un temps de corrélation  $\tau_c$  à partir de coefficient de diffusion en utilisant la formule adaptée à une diffusion surfacique qui est  $\tau_c = a^2 / 4D$  où  $a$  est la longueur caractéristique de diffusion. En faisant l'hypothèse que cette longueur caractéristique est la distance Zr-Zr, c'est-à-dire  $3,6 \text{ \AA}$ , le temps de corrélation obtenu est  $2,7 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ . Nous retrouverons ces ordres de grandeurs dans l'étude RMN.



**Figure 38:** Prise de masse d'une pastille de zircone greffée à l'ASFP préalablement déshydratée et placée sur le plateau d'une balance en présence d'une humidité relative de 40%. (points = mesures, courbe = fit).

D'un point de vue pratique, on constate aussi que l'équilibre sur des échantillons dont la taille caractéristique est le millimètre sera atteint après quelques heures. Ce coefficient de diffusion de l'eau dans la poudre va aussi nous être utile car il indique également celui des porteurs de charge dans l'hypothèse d'un mécanisme de conduction véhiculaire. Nous allons discuter cette valeur au regard des résultats des mesures de conductivité.

### 3.4 Conductivité protonique du matériau

L'impédance complexe de l'échantillon est mesurée en fonction de la fréquence à l'aide d'un HP 4192A piloté par un programme écrit au laboratoire. La résistance de l'échantillon est donnée par le rayon du demi-cercle éventuellement observé dans un diagramme Cole-Cole [32] (Figure 39).

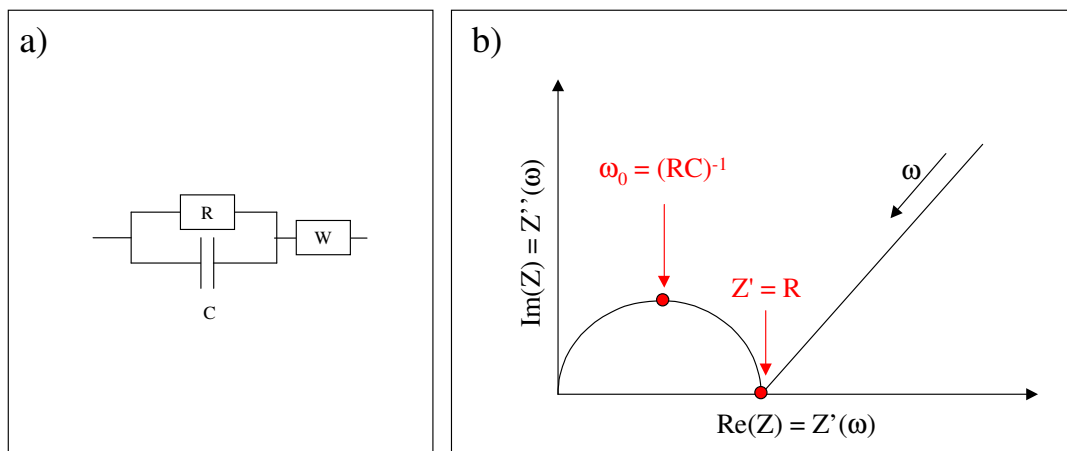
Les mesures ont été effectuées pour des fréquences variant entre 5 Hz et 1,3 MHz.

La conductance  $G$  (exprimée en Siemens) est égale à l'inverse de la résistance  $R$  ainsi déterminée. Il faut ensuite calculer la conductivité à partir de cette conductance et des paramètres géométriques de l'échantillon.

Les mesures sont réalisées sur les poudres pressées à 800 MPa pendant 10 minutes. Des électrodes d'argent sont ensuite peintes sur les pastilles obtenues. La surface des électrodes varie entre  $1 \text{ cm}^2$  et  $1,3 \text{ cm}^2$ . L'échantillon est placé dans une cellule étanche, en présence d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration connue puis laissé équilibrer pendant au moins 24 heures. Dans cette géométrie, la conductance  $G (\Omega^{-1})$  et la conductivité  $\sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$  sont reliées par l'expression suivante :

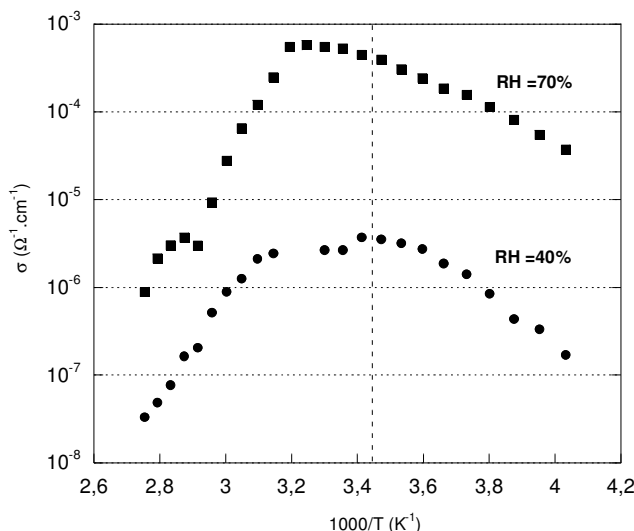
$$\sigma = G \cdot \frac{e}{S}$$

où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $S$  sa surface.



**Figure 39:** mesures de conduction protonique par spectroscopie d'impédance. **a)** schéma équivalent d'un conducteur protonique,  $w$  est l'impédance d'électrode. Si celle-ci est bloquante, il s'agit d'une capacité. **b)** représentation de l'impédance complexe dans un diagramme de Cole-Cole. La résistance ionique est donnée par l'intersection du demi-cercle avec l'axe réel.





**Figure 40 :** Conductivité de la zircone greffée à l'ASFP en fonction de la température pour deux humidités relatives : 40% et 70%.

La conduction protonique de cette zircone greffée a été mesurée à deux humidités relatives différentes 40% et 70% (Figure 40). A 40%, d'après l'isotherme d'adsorption présentée précédemment, la porosité est en train de se remplir et il y a peu d'eau libre. La conductivité dépend donc de l'humidité comme c'était le cas avec la zircone greffée à l'ASPP.

L'évolution de la conductivité en fonction de la température montre une activation thermique avant  $20^\circ\text{C}$  qui correspond à une énergie d'activation de 0,4 eV classique pour une conduction protonique de surface. La décroissance de la conductivité après  $20^\circ\text{C}$  correspond à une déshydratation progressive de l'échantillon.

La conductivité obtenue à  $25^\circ\text{C}$  pour une humidité relative de 40% est de  $3 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  et à 70%, elle est de  $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour la zircone greffée à l'ASPP ( $\sigma = 7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Nous pouvons maintenant calculer une conductivité attendue à l'aide de la relation de Nernst-Einstein :

$$\sigma = \frac{x F^2 D}{RT}$$

avec  $x$  : la densité volumique de porteurs de charge. Elle s'exprimera en  $\text{mol}/\text{cm}^3$

$F$  : le Faraday, il vaut 96500 C (charge d'une mole de charge élémentaire)

$D$  : coefficient de diffusion des porteurs de charge, ici  $D(\text{H}_2\text{O}) = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

$\sigma$  : la conductivité en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

-Dans l'hypothèse d'un mécanisme véhiculaire, le coefficient de diffusion du proton est égal à celui des accepteurs de charges c'est-à-dire à celui de l'eau. Nous avons déterminé le coefficient de diffusion de l'eau au paragraphe 3.2.3, il vaut  $D(\text{H}_2\text{O}) = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

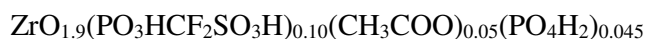
-Pour calculer le nombre de porteurs de charges, il suffit de s'appuyer sur la constante de dissociation de l'acide. La dissociation de l'acide et le bilan en quantités de matière à l'instant 0 puis à l'équilibre peuvent s'écrire :



t = 0	$x_0$	n		
t = équilibre	$x_0 - x$	$n - x$	x	x

La constante de dissociation de l'acide s'écrit :  $K_a = \frac{x \cdot x}{(x_0 - x) \cdot (n - x)}$ .

Toutes les quantités seront exprimées en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ . La quantité notée x est le nombre de protons c'est-à-dire le nombre de porteurs de charges quantité notée  $x_0$  est la quantité d'acide au départ. Elle est déterminée à partir des résultats de l'ATG (paragraphe 3.2.1). Ces résultats avaient conduit à la formule suivante :



On considère l'acidité de l'acide sulfonique. Il y a alors 0,10 protons par Zirconium. Cette valeur doit être ramenée en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ . Il faut donc la diviser par le volume molaire de notre produit<sup>xxi</sup>. On obtient alors  $x_0 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{cm}^3$ . La quantité n est la quantité d'eau au départ. L'isotherme d'adsorption fournit la quantité  $n/n_{\text{Zr}}$  et là encore, il faut la ramener en  $\text{mol}/\text{cm}^3$  en la divisant par le volume molaire.

Les résultats de ces calculs sont récapitulés dans le Tableau 13.

RH (%)	$n\text{H}_2\text{O}/n_{\text{Zr}}$	$n\text{H}_2\text{O} (\text{mol}/\text{cm}^3) = n$	$n\text{H}^+ (\text{mol}/\text{cm}^3) = x$	$\sigma (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ calculé	$\sigma (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ mesuré
40	6,00E-01	1,16E-02	1,66E-03	7,50E-04	3 E-06
70	8,40E-01	1,63E-02	1,73E-03	7,82E-04	5 E-04

**Tableau 13 :** Calculs du pKa de l'acide responsable de la conduction protonique à partir des résultats des mesures de conductivité protonique.

Cependant, nous avons négligé les protons issus de la dissociation des P-OH de l'ASFP et ceux provenant de l'acide phosphorique issu de la décomposition de l'ASFP. Les protons des P-OH de l'ASFP ont un pKa très élevé (voir Figure 26) vers 12 (ceux ayant un pKa autour de 6 ont été éliminés lors du greffage), il est donc légitime de les négliger. En revanche, ceux provenant des POH de l'acide phosphorique ont un pKa autour de 6 (ce qui

<sup>xxi</sup> Le volume molaire (en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) est de  $V = M/d = 51,55 \text{ cm}^3/\text{mol}$  avec M la masse molaire du produit 149,5g/mol, d la densité du produit de 2,9.

correspond à la deuxième acidité de l'acide phosphorique, les protons les plus acides ayant servis au greffage, la troisième acidité étant là aussi négligée). Pour les prendre en compte dans le calcul de la constante de dissociation, il suffit de recalculer  $x_0$  en prenant 0,145 protons par zirconium (0,10 provenant de l'ASFP + 0,045 provenant de  $H_2PO_4$ ). On obtient alors  $\sigma = 7,8.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à RH = 40% et  $\sigma = 8,1.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à RH = 70%. Ces valeurs restent du même ordre de grandeur que celles calculées précédemment.

On voit que les ordres de grandeur sont corrects dans le cas du composé RH = 70%. Mais ce n'est pas le cas du produit RH = 40% qui ne suit peut être pas le mécanisme véhiculaire et qui présente certainement des problèmes de transport aux joints de grains. En fait, la porosité et les joints de grains sont plutôt favorables à la diffusion de l'eau sous forme vapeur mais cela joue défavorablement sur le transport des porteurs de charges ( $H^+$  et  $H_3O^+$ ) comme une barrière de diffusion.

*En conclusion, comme dans le cas de l'ASPP, malgré un taux de greffage médiocre par rapport à celui obtenu avec l'acide phosphorique, la conductivité est de deux ordres de grandeurs meilleure. De plus, en se plaçant dans l'hypothèse d'un mécanisme véhiculaire et à partir de la constante de dissociation de l'acide, nous avons pu estimer une conductivité théorique qui met en évidence des problèmes de joints de grains.*

## 4 Conclusions

Nous avons synthétisé des particules de zircone nanométriques. Ces particules se composent de grains primaires de 5-7 nm dont la surface, positive, est recouverte partiellement d'acétates issus de la réaction et de fonctions hydroxyles présentant différentes acidités. Ces particules primaires se regroupent spontanément en agrégats même en solution ce qui n'empêche pas la solution d'être un colloïde stable sur plusieurs mois. Ces agrégats sont de forme ovoïde et une taille de 60 nm. La porosité de la poudre obtenue dépend du mode de séchage ainsi que d'éventuels pressages comme le montre les mesures effectuées par différentes techniques.

Cette zircone a ensuite été greffée par des acides phosphoniques. Nous avons notamment synthétisé puis greffé l'acide sulfodifluorométhylphosphonique (ASFP). Cet acide comporte une acidité forte due à la fonction acide sulfonique  $\text{-SO}_3\text{H}$ . Cependant, le greffage est imparfait : d'une part, nous n'avons pas réussi à recouvrir la surface des particules à cause d'un effet de pH et d'autre part, la molécule d'ASFP se clive au niveau de sa liaison P-C. Malgré ces deux difficultés, le produit obtenu a une conductivité prometteuse bien qu'encore beaucoup trop faible pour les applications envisagées. Le calcul de la conductivité attendue, étant donné la constante de dissociation de l'acide, donne le bon ordre de grandeur à humidité relative élevée mais a soulevé le problème de joints de grains à humidité relative faible.

## 5 Références

- [1] M. Chatry, M. Henry, J. Livage, "Synthesis of non-aggregated nanometric crystalline zirconia particles.", Materials Research Society Bulletin, 29-5, 517 (1994).
- [2] A. Clearfield, "Crystalline Hydrous zirconia", Inorganic Chemistry, 3 (1), 146 (1964).
- [3] S.A. Matchett, "Hydrothermal process for producing zirconia sol", US Patent 5,037,579 (1991).
- [4] I. Charissou, "Synthèse hydrothermale d'oxyde et d'hydroxyde nanométrique : zircone ( $ZrO_2$ ) et boehmite ( $AlOOH$ )". (1996), Thèse.
- [5] H. Vesteghem, I. Charissou, H. Reveron, "Hydrothermal synthesis of colloidal zirconia." Key Engineering Materials 132-136 (1997): 129-132.
- [6] D. Carrière, M. Moreau, K. Lahlil, P. Barboux, J.-P. Boilot, "Proton conductivity of colloidal nanometric zirconium phosphates", Solid State Ionics, 162-163, 185, (2003).
- [7] D. Carrière, M. Moreau, P. Barboux, J.-P. Boilot and O. Spalla, "Modification of the surface properties of porous nanometric zirconia particles by covalent grafting", Langmuir, 20 (8), 3449 (2004).
- [8] H.M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", Journal of Applied Crystallography 2, 65, (1969).
- [9] N. Alcock, V. Tracy, T. Waddington, "Acetates and aceto-complexes. Part 2. Spectroscopic Studies", Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction, 2243 (1976).
- [10] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, "Modelling one- and two-dimensional Solid State NMR Spectra", Magnetic Resonance in Chemistry, 40, 70 (2002).
- [11] V. Adeeva, J.W. de Haan, J. Jänchen, G.D. Lei, V. Schünemann, L.J.M van de Ven, W.M.H. Sachtler and R.A. van Santen, "Acid sites in sulfated and metal-promoted zirconium dioxide catalysts", Journal of Catalysis, 151, 364 (1995).
- [12] T. Mitsuhashi, M. Ichihara, U. Tatsuke, "Characterization and stabilisation of metastable tetragonal  $ZrO_2$ .", Journal of the American Ceramics Society, 57, 97 (1974).
- [13] M. Deschamp, B. Djuricic, S. Pickering, "Structure of zirconia prepared by homogeneous precipitation.", Journal of the American Ceramics Society, 2873, 78 (1995).
- [14] M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, C. Eyraud, "A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry.", Thermochimica Acta, 21 59, (1977).

- [15] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular levels.", Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938).
- [16] G. Mekmeker, "Characterization of phosphated zirconia by XRD, Raman and IR spectroscopy", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 141, 227 (1998).
- [17] W.A. Schafer and P.W. Carr, "Physical and chemical characterization of a porous phosphate-modified zirconia substrate", Journal of Chromatography, 587, 137 (1991).
- [18] S. Dumon and H. Barnier, "Ultrafiltration of protein solutions on ZrO<sub>2</sub> membranes. The influence of surface chemistry and solution chemistry on adsorption.", Journal of Membrane Science, 74, 289 (1992).
- [19] N.J. Calyden, "Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopic study of  $\gamma$ -zirconium phosphate", Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction, 1877 (1987).
- [20] M. Casciola and D. Bianchi, "Frequency response of polycrystalline samples of  $\alpha$ -(Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O at different humidities", Solid State Ionics, 17, 287 (1985).
- [21] E.W. Stein, Sr., A. Clearfield, M.A. Subramanian, "Conductivity of group IV metal sulfophosphonates and a new class of interstratified metal amine-sulfophosphonates", Solid States Ionics, 83, 113 (1996).
- [22] G. Alberti and M. Casciola, "Layered metal<sup>IV</sup> phosphonates, a large class of inorgano-organic proton conductors", Solid State Ionics, 7, 177 (1997).
- [23] B. Bonnet, D.J. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, A. Peraio, E. Ramunni, "Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell", Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 3 (2), 87, (2000).
- [24] G. Alberti, U. Costantino, M. Casciola, S. Ferroni, L. Massinelli, P. Staiti, "Preparation, characterization and proton conductivity of titanium phosphate sulfophenylphosphonate", Solid State Ionics, 145, 249 (2001).
- [25] G. Alberti, M. Casciola, E. D'Alessandro and M. Pica, "Preparation and proton conductivity of composite ionomeric membranes obtained from gels of amorphous zirconium phosphate sulfophenylphosphonates in organic solvents", Journal of Materials Chemistry, 14, 1910 (2004).
- [26] G. Alberti, M. Casciola, A. Donnadio, P. Piaggio, M. Pica, M. Sisani, "Preparation and characterisation of  $\alpha$ -layered zirconium phosphate sulfophenylphosphonates with variable concentration of sulfonic groups", Solid State Ionics, 176, 2893 (2005).

- 
- [27] E. Montoneri and M. C. Gallazi, “ Organosulfur phosphorous acid compounds. Part 1. m-sulfophenylphosphonic acid”, Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, 1819, (1989).
- [28] D.J. Burton, A.S. Modak, R. Guneratne, D. Su, W. Cen, R.L. Kirchmeier, J.M. Shreeve, “Synthesis of (Sulfodifluoromethyl)phosphonic acid”, Journal of American Chemical Society, 111, 1773 (1989).
- [29] T. Mahmood, J.M. Shreeve, “Simple preparation of dialkyl polyfluoroalkyl phosphonates”, Synthetic Communication, 17, 71 (1987).
- [30] W. Jost, “Diffusion in solids, liquid, gases”, Academic Press p 35 (1960).
- [31] R.C. Weast, “Handbook of Chemistry and Physics 56<sup>th</sup> edition”, Cleveland, CRC Press, (1976).
- [32] J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, Wiley-Interscience (1987).

## **Chapitre II**

# **Dynamique de protons à la surface de nanoparticules de zircon**



<b>1 Introduction .....</b>	<b>87</b>
1.1 Quelques rappels de RMN.....	87
1.2 Les mécanismes de relaxation .....	90
1.2.1 Mécanismes de relaxation pour des spins 1/2.....	94
1.2.2 Relaxation par interaction dipolaire .....	95
1.2.3 Expression du temps de relaxation spin-réseau pour la molécule d'eau .....	97
1.3 Caractérisation de la dynamique de protons par RMN .....	99
1.4 Description du système.....	103
<b>2 Mise en évidence de la présence de protons échangeables .....</b>	<b>106</b>
2.1 Spectres à température ambiante et humidité relative moyenne.....	106
2.2 Spectres à température ambiante des produits déshydratés.....	110
2.3 Conclusion.....	113
<b>3 Dynamique des protons dans le produit anhydre.....</b>	<b>114</b>
3.1 Mesures des temps de relaxation.....	114
3.1.1 Séquences de mesures des temps de relaxation .....	114
3.1.2 Exemples de séries de spectres .....	116
3.1.3 Temps de relaxation spin-réseau $T_1$ en fonction de la température .....	120
3.2 Mesures de relaxométrie.....	125
3.2.1 Principe .....	125
3.2.2 Mesure à température ambiante .....	126
3.3 Formes de raies du composé anhydre.....	131
3.3.1 Les différentes formes de raies RMN.....	131
3.3.2 Modélisation des FID en fonction de la température .....	133
3.4 Largeurs de raies .....	136
3.4.1 Evolution en température.....	136
3.4.2 Seconds moments .....	138
3.5 Conclusion .....	140
<b>4 Interactions entre les protons acides et les protons de l'eau .....</b>	<b>140</b>
4.1 Contrôle de l'humidité relative .....	141
4.2 Dosage de protons .....	142
4.3 Formes et largeurs de raies .....	146
4.3.1 Formes de raies .....	146
4.3.2 Largeurs de raie.....	149
4.4 Temps de relaxation spin-réseau.....	150
4.5 Relaxométrie .....	153
4.6 Conclusion .....	155
<b>5 Influence de l'acidité.....</b>	<b>155</b>
5.1 Comparaison avec l'acide phosphorique.....	155
5.1.1 Raies RMN.....	156
5.1.2 Temps de relaxation .....	158
5.2 Températures variable et taux d'humidité de 60% pour différents systèmes.....	159
<b>6 Conclusions .....</b>	<b>160</b>
<b>7 Références .....</b>	<b>161</b>

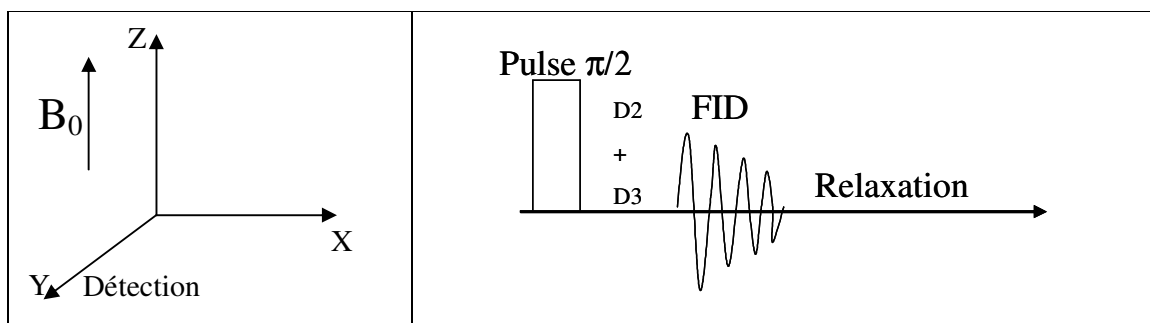
## 1 Introduction

Nous avons vu dans le premier chapitre que la conductivité protonique ne devenait importante que lorsque nos produits ont été équilibrés avec une humidité relative de 60% et que dans ce cas, le transport des porteurs de charge restait dominé par un mécanisme véhiculaire dans le cas de la zircone greffée à l'acide sulfodifluorométhylphosphonique (ASFP). La conduction protonique est faible mais cela peut être lié à un transport intergranulaire qui est l'étape limitante du transport protonique. Cependant, cela ne veut pas nécessairement dire que les protons ne bougent pas en surface des grains, ce qui reste à déterminer. La question est donc de savoir si la conduction est limitée par le transport intergranulaire ou la mobilité à la surface des particules d'où la nécessité d'une étude à l'échelle locale.

Une première information pourrait être obtenue par une mesure de coefficient de diffusion de protons par RMN à gradient de champ pulsé. D'une part, nous n'avons malheureusement pas pu réaliser ce type d'étude au laboratoire et d'autre part, nous verrons dans la suite que les temps de relaxation  $T_2$  étant très courts dans certains cas, il serait impossible de mesurer ces coefficients de diffusion par RMN en gradient de champ pulsé. Cependant, la dynamique des protons à une échelle locale peut être étudiée par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  en analysant différents critères comme les formes et les largeurs de raie ainsi qu'en mesurant des temps de relaxation. Nous commencerons donc par faire quelques rappels sur la relaxation magnétique avant de discuter quelques exemples d'applications à des systèmes analogues aux nôtres.

### 1.1 Quelques rappels de RMN [1-2-3-4-5]

La RMN a été choisie pour étudier la dynamique des protons pour différentes raisons. Tout d'abord, la RMN du proton est très sensible à la dynamique. Les mouvements de protons font intervenir des fluctuations de couplages dipolaires entre eux. Il y a de plus une corrélation entre relaxation magnétique et les positions et mouvements des protons.



**Figure 1 :** Représentation de l'aimantation dans le repère du laboratoire et séquence classique d'acquisition RMN.

La RMN enregistre le retour à l'équilibre de l'aimantation  $M(t)$  des spins, placés hors équilibre par application d'un champ radiofréquence. Ce retour à l'équilibre est observé via un signal temporel de précession libre, souvent appelé FID (Free Induction Decay), qui est la projection du vecteur aimantation  $M(t)$  dans le plan transverse (x,y). Au rapport gyromagnétique  $\gamma$  près, il est possible d'utiliser la dynamique des moments cinétiques pour décrire l'évolution de cette aimantation :

$$\frac{dJ}{dt} = C = M \wedge B ; M = \gamma J \quad (1)$$

Des temps de relaxation  $T_1$  pour l'aimantation longitudinale et  $T_2$  pour l'aimantation transverse sont introduits pour traduire le nécessaire retour à l'équilibre. Cela conduit aux équations de Bloch [6] qui s'écrivent :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma (M \wedge B)_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (2)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (M \wedge B)_z + \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad (3)$$

où  $M_x$ ,  $M_y$  et  $M_z$  sont les projections de l'aimantation suivant les axes x, y et z définis sur la Figure 1.

L'introduction de ces termes d'amortissement dans les équations de Bloch induit une décroissance exponentielle de  $(M_z - M_0)$  et de  $M_{x,y}$  vers zéro. Cette évolution est caractéristique d'un système présentant des cinétiques du premier ordre. Ces temps de relaxation sont de l'ordre de grandeur de quelques millisecondes à quelques dizaines de secondes pour la plupart des liquides. Sauf pour quelques cas particuliers (comme pour des noyaux de type  $^{17}\text{O}$ ), la durée des impulsions radio-fréquences est toujours négligeable par rapport à ces temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ .

Les équations de Bloch dans le repère tournant se traduisent par trois équations différentielles qui peuvent se résoudre facilement en introduisant l'aimantation transversale complexe :  $M_t = M_x + iM_y$ . Compte tenu des conditions initiales,  $M_t(0) = M_0$  et  $M_z(0) = 0$ , on obtient :

$$M_t(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \exp(2i\pi\nu't) \quad (4)$$

$\nu'$  est la fréquence de précession dans le repère tournant.

Pour prendre en compte les inhomogénéités spatiales du champ  $B_0$ , on ajoute un terme de relaxation dû à ces inhomogénéités et on définit un temps de relaxation effectif noté  $T_2^*$  qui est tel que :

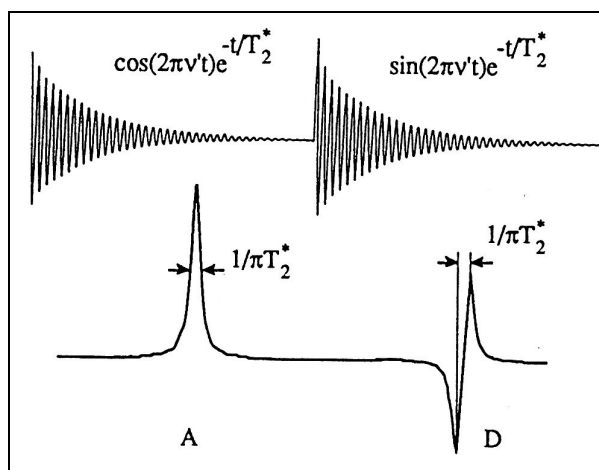
$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \left( \frac{1}{T_2} \right)_{\text{inhomogénéités}} \quad (5)$$

L'aimantation s'écrit donc :

$$M_t(t) = M_0 \exp(-t/T_2^*) \exp(2i\pi\nu t) \quad (6)$$

Si la FID obtenue vérifie l'équation ci-dessus, le spectre transformé de Fourier de cette FID présentera une raie de forme lorentzienne. Si la raie n'est pas lorentzienne, les FID devront être modélisées avec d'autres fonctions décroissantes (c'est notamment le cas que nous observerons parce que certaines distributions spatiales des protons sont des distributions de surface).

La Figure 2 montre les parties réelles et imaginaires juxtaposées de la FID puis du spectre. Sur le spectre, la partie réelle (notée A sur la figure) est dite partie d'Absorption, tandis que la partie imaginaire (notée D sur la figure) est dite partie de Dispersion.



**Figure 2 :** Parties réelles et imaginaires de la FID et du spectre correspondant [2 page 141].

La FID et le spectre contiennent les mêmes informations dont on retiendra en particulier :

- Une fréquence de résonance (qui correspond à la position du pic sur le spectre).
- Une forme de raie qui donnera des informations sur le type d'interactions mises en jeu.
- Une largeur de raie qui donnera des informations sur l'intensité des interactions non moyennées et sur la relaxation induite par la dynamique du système.

Il faut considérer différents types d'interaction en plus de l'interaction Zeeman due au champ magnétique. L'hamiltonien complet s'écrit :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{Zeeman}} + \mathbf{H}_{\text{C.S.}} + \mathbf{H}_{\text{J}} + \mathbf{H}_{\text{dip.}} + \mathbf{H}_{\text{quad.}} \quad (7)$$

Ces interactions sont :

- le déplacement chimique (C.S) : interaction entre le noyau et le champ magnétique local dont la différence avec le champ magnétique appliqué est due à l'écrantage par le cortège électronique.
- le couplage J ; interaction indirecte qui passe par les liaisons chimiques. Un spin nucléaire polarise le nuage électronique ce qui modifie l'environnement d'un autre spin nucléaire.
- le couplage dipolaire (moments magnétiques entre eux) : interaction dipolaire entre les noyaux.
- le couplage quadrupolaire (moments magnétiques de spins supérieurs à 1/2) : interaction entre un noyau magnétique et un gradient de champ électrique.

Ces interactions se présentent sous forme de tenseurs d'ordre 2.

En milieu liquide, ces interactions sont moyennées spatialement par le mouvement brownien qui permet d'homogénéiser le milieu. Ainsi, on n'aura plus que la contribution isotrope de ces tenseurs c'est-à-dire leur trace. Seules les interactions de déplacement chimique et du couplage J présentent une trace non nulle.

A l'état solide en revanche, il n'y a pas de mouvement brownien qui permet comme en liquide de moyenner ces interactions. Il faut alors considérer l'anisotropie des quatre interactions en plus de l'interaction Zeeman.

## 1.2 Les mécanismes de relaxation [4]

Deux temps de relaxation sont introduits qui relèvent de phénomènes physiques proches, tous deux des phénomènes d'interaction magnétique mais de nature différente vis-à-vis de l'énergie totale du système de spins.

- Le temps  $T_1$  est dit temps de relaxation longitudinal ou temps de relaxation spin-réseau. Cette relaxation se fait par échange d'énergie entre les spins considérés et le réseau c'est-à-dire tous les autres degrés de liberté de l'échantillon. Il est associé au retour de l'aimantation nucléaire vers sa valeur d'équilibre.

- Le temps  $T_2$  est dit temps de relaxation transversal ou temps de relaxation spin-spin. Il est associé à la destruction irréversible de la composante transversale de l'aimantation. Le taux de relaxation  $R_2 = 1/T_2$  est le plus souvent la somme d'une contribution temps de vie et d'une

contribution adiabatique qui ne fait pas intervenir d'échange d'énergie avec le réseau. La partie temps de vie est la conséquence du principe d' Heisenberg et du fait qu'un état subit un changement au bout d'un temps  $T_1$ . La partie adiabatique reflète le déphasage aléatoire accumulé entre les spins dû aux fluctuations des interactions qui modulent les fréquences entre niveaux.

Pour qu'il y ait relaxation, il faut des fluctuations des interactions à une fréquence appropriée. Dans le cas de spins  $1/2$ , ces fluctuations sont magnétiques. On considère donc des spins isolés d'un seul type dans un champ magnétique aléatoire. La composante suivant x de ce champ local s'écrit :

$$B_{xL}(t) = B_{xL}^0 f(t) \quad (8)$$

Où  $B_{xL}^0$  donne l'amplitude des interactions et  $f(t)$  la dépendance en temps.

Ce champ entraîne une perturbation de l'Hamiltonien en interagissant avec la composante x du moment magnétique nucléaire :

$$\hat{H}'(t) = -\gamma \hbar \hat{I}_x B_{xL}^0 f(t) \quad (9)$$

La théorie des perturbations montre que cela induit une transition associée à une probabilité de :

$$W_{1x} = \frac{1}{4} \gamma^2 [B_{xL}^0]^2 J(\omega_0) \quad (10)$$

où  $J(\omega_0)$  est la puissance fournie par les fluctuations à la fréquence appropriée  $\omega_0$ , que l'on appelle plus rigoureusement la fonction densité spectrale.

En prenant en compte l'isotropie, les fluctuations magnétiques le long de y induisent la même probabilité de transition aboutissant à une probabilité totale notée  $W_1 = W_{1x} + W_{1y}$  qui s'écrit :

$$W_1 = \frac{1}{2} \gamma^2 [B_{xL}^0]^2 J(\omega_0) \quad (11)$$

et qui donne l'efficacité de ces fluctuations à provoquer le retour à l'équilibre. Cependant chaque transition modifie la différence de population entre les deux niveaux d'un facteur 2 donc  $T_1^{-1} = 2 W_1$ .

Les relations de Wiener-Khintchine relient la fonction de densité spectrale  $J(\omega)$  à la fonction d'auto-corrélation  $G(\tau) = \overline{f(t)f(t+\tau)}$  des fluctuations  $f(t)$  où  $G(\tau)$  est la transformée de Fourier de  $J(\omega)$  et où  $G(\tau)$  exprime l'effet « mémoire » contenu dans la fonction  $f(t)$ . La fonction d'auto-

corrélation doit forcément décroître avec  $\tau$  au fur et à mesure que la « mémoire » est perdue. On utilise souvent un modèle de décroissance exponentielle :

$$G(\tau) = \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right) \quad (12).$$

Ce modèle est rigoureux dans le cas d'un mouvement aléatoire et isotrope de rotation (diffusion rotationnelle).  $\tau_c$  est le temps caractéristique de cette décroissance exponentielle, appelé temps de corrélation<sup>i</sup>. Dans le cas où  $G(\tau)$  est une fonction exponentielle décroissante, la fonction  $J(\omega)$ , qui est sa transformée de Fourier, s'exprime comme une fonction Lorentzienne :

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (13).$$

Et on a alors :

$$T_1^{-1} = \gamma^2 \left[ B_{xL}^0 \right]^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (14).$$

Lorsque  $\omega^2 \tau_c^2$  est négligeable devant 1 (pour des fluctuations rapides ou des fréquences  $\omega$  faibles), l'efficacité de relaxation  $T_1^{-1}$  est directement proportionnelle à  $\tau_c$ . Ce régime s'appelle régime de rétrécissement extrême<sup>ii</sup>. Lorsque  $\tau_c$  augmente, un minimum de la fonction  $T_1$  est atteint, pour un temps de corrélation égale à l'inverse de la fréquence de résonance.

Les facteurs jouant sur la relaxation longitudinale vont également jouer sur la relaxation transversale.

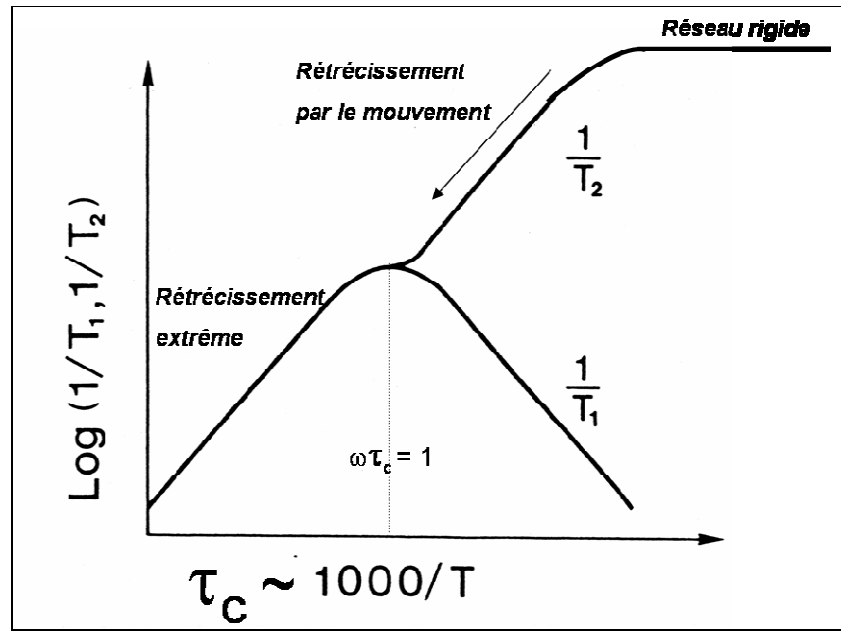
Dans le modèle de champ aléatoire, la relation entre  $T_1$  et  $T_2$  s'écrit :

$$T_2^{-1} = \left( 2T_1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \gamma^2 \left[ B_{zL}^0 \right]^2 J(0) \quad (15).$$

Dans l'équation (15), nous retrouvons la partie de temps de vie  $\left( 2T_1 \right)^{-1}$  et la partie adiabatique  $\frac{1}{2} \gamma^2 \left[ B_{zL}^0 \right]^2 J(0)$ . Le terme densité spectrale  $J(0)$  traduit le fait que la relaxation transversale se fait sans transfert d'énergie au réseau et montre bien la décroissance monotone de  $T_2$  en fonction de  $\tau_c$  à la différence de  $T_1$  qui passe par un minimum (Figure 3).

<sup>i</sup> pour une agitation moléculaire aléatoire (comme dans les liquides par exemple), ce temps de corrélation est de l'ordre de grandeur du temps nécessaire à une molécule pour bouger d'un radian. A noter que plus la mobilité est grande, plus le temps de corrélation est faible (mémoire plus courte).

<sup>ii</sup> Dans un milieu liquide suffisamment mobile (c'est-à-dire peu visqueux), l'agitation moléculaire donne un temps de corrélation de l'ordre de 10 ps. Pour les fréquences de résonance usuelles (de l'ordre de la centaine de MHz), on se trouve dans ces conditions.



**Figure 3 :** Allure théorique des courbes  $1/T_1$  et  $1/T_2$  en fonction de la température.

La Figure 3 présente l'évolution des temps de relaxation en fonction du temps de corrélation  $\tau_c$  ou de  $1000/T$ , ce temps de corrélation étant une grandeur activée thermiquement suivant une loi d'Arrhenius. Il existe trois régimes différents :

- le réseau rigide : dans ce cas le temps de relaxation spin-spin  $T_2$  est très petit et on a  $(T_2)^{-1} = \sqrt{M_2}$ . Le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  est grand. De plus, dans ce régime, la largeur de raie est essentiellement contrôlée par les interactions statiques.
- le régime de rétrécissement par le mouvement : on atteint ce régime à des températures plus hautes. Dans ce cas,  $\omega\tau_c \gg 1$  et le  $T_2$  augmente tandis que le  $T_1$  diminue jusqu'à arriver au minimum de  $T_1$  (correspondant à  $\omega\tau_c = 1$ ). La largeur de raie diminue également.
- le régime de rétrécissement extrême : dans ce cas  $\omega\tau_c \ll 1$ . Dans ce régime, les deux temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  sont égaux et plus longs. Les raies sont encore plus fines. En milieu liquide, on est presque toujours dans le régime de rétrécissement extrême.

Les concepts de relaxation par interactions dipolaires ont été introduits par Bloembergen, Purcell et Pound [7], regroupés sous le nom de « modèle BPP ». Ce modèle n'est valable que dans le cas de « collisions faibles ». Ainsi dans la partie droite des courbes de la Figure 3, ce

modèle n'est applicable que lorsque les inégalités  $\tau_c \ll T_2$  et  $\left| \hat{H}(t) \right| \tau_c \ll \hbar$  sont respectées. Lorsque

$\tau_c$  augmente au-delà de ces limites,  $T_2$  présente un plateau et le système de spin atteint le régime de réseau rigide caractéristique des solides.



### 1.2.1 Mécanismes de relaxation pour des spins 1/2

Dans le cas particulier des spins 1/2, les mécanismes de relaxation à considérer sont de cinq types :

- **Interaction dipôle-dipôle (dd)** : elle est de même type que celle observée pour deux moments magnétiques macroscopiques. Cette interaction est divisée en deux contributions : homonucléaire et hétéronucléaire. Selon les cas, il faudra encore différencier les interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

- **Anisotropie de la constante d'écran (shielding anisotropy sa)** : l'effet d'écran sur un spin nucléaire varie avec l'orientation moléculaire et le champ statique  $B_0$  sauf pour des sites de haute symétrie. Le temps de corrélation considéré est le même que pour la relaxation dipolaire par agitation moléculaire.

- **Interaction spin-rotation (sr)** : une rotation moléculaire cohérente génère un champ magnétique qui peut se coupler avec le spin nucléaire. Un tel couplage peut être interrompu par exemple par collisions d'où il découle une relaxation. Le temps de corrélation  $\tau_{sr}$  est lié au temps entre deux collisions et peut-être relié au temps de corrélation  $\tau_c$ .

- **Interactions scalaires (sc)** : découle du couplage  $J$  qui traduit un couplage entre deux noyaux A et X passant par les électrons de liaisons. Généralement, cette relaxation scalaire affecte davantage le  $T_2$  que le  $T_1$ .

- **Interactions avec des électrons non appariés (centre paramagnétique, unpaired electrons ue)** : ces interactions peuvent être de deux types : dipolaires ou scalaires. On peut aussi avoir une relaxation directe de l'électron non apparié lui même. Les interactions dipolaires avec un tel électron sont bien plus importantes que les interactions dipolaires entre noyaux puisque le moment magnétique d'un électron est bien plus grand que celui d'un noyau. Ainsi, la présence d'impuretés paramagnétiques mêmes diluées (qui peuvent être de natures très variées depuis des ions de transition jusqu'au dioxygène dissous dans les liquides) peut modifier considérablement la relaxation d'un système.

Dans le cas où les fluctuations des interactions sont non corrélées, les efficacités de relaxation de ces différents mécanismes sont additives :

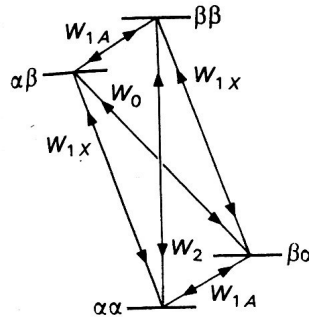
$$T_1^{-1} = T_{1dd}^{-1} + T_{1sa}^{-1} + T_{1sr}^{-1} + T_{1sc}^{-1} + T_{1ue}^{-1} \quad (16)$$

Chaque terme peut ensuite être divisé en différentes contributions, suivant les sources des mouvements à l'origine des fluctuations (rotation, translation etc.).

Dans notre étude, nous nous attacherons à la relaxation dipolaire. Une étude de nos échantillons en spectroscopie RPE a montré que la concentration en défauts paramagnétiques était très faible. Ceux-ci ne sont observables qu'à basse température (impuretés  $\text{Fe}^{2+}$ ).

### 1.2.2 Relaxation par interaction dipolaire

L'expression du temps de relaxation par interaction dipolaire peut se calculer en considérant les transitions entre niveaux. Dans le cas d'un système de deux types de spin A et X isolés, on peut calculer les termes de transition entre les niveaux (voir Figure 4).



**Figure 4 :** [4] Définition des différentes probabilités de transition pour un système de spins AX.

On doit considérer l'effet des fluctuations dépendantes du temps données par les relations (9) et (10) en les appliquant aux fréquences caractéristiques  $\omega_0$  correspondant aux transitions entre les états de la Figure 4 c'est-à-dire les fréquences :  $\omega_0 = \omega_x - \omega_A$  ;  $\omega_0 = \omega_A$  et  $\omega_0 = \omega_x + \omega_A$ . Lorsque les noyaux X et A sont identiques, cela donne respectivement les fréquences  $\omega_0 = 0$  ;  $\omega_0 = \omega_x$  et  $\omega_0 = 2\omega_x$ .

A chaque niveau, on peut associer une population  $n_{ij}$ . Pour obtenir l'expression du temps de relaxation, il faut d'abord calculer les termes de probabilités de transition :  $W_0$ ,  $W_{1A}$  et  $W_2$ , puis les ajouter pour estimer la vitesse de retour à l'équilibre du noyau A :

$$T_{1A}^{-1} = W_0 + 2W_{1A} + W_2 \quad (17).$$

Ces différents termes sont calculés à partir de la théorie des perturbations appliquées à ces transitions RMN :

$$W_0 = \frac{1}{20} (2\pi K)^2 J(\omega_x - \omega_A) \quad (18)$$

$$W_{1A} = \frac{3}{40} (2\pi K)^2 J(\omega_A) \quad (19)$$

$$W_2 = \frac{3}{10} (2\pi K)^2 J(\omega_X + \omega_A) \quad (20)$$

où K est la constante d'interaction dipolaire :

$$K = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_A \gamma_X \frac{\hbar}{2\pi} \frac{1}{r_{AX}^3} \quad (21)$$

avec  $\mu_0$ , la perméabilité du vide,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  (SI)

$\gamma_{A,X}$ , les rapports gyromagnétiques des noyaux A et X en  $\text{rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$r_{AX}$  est la distance entre les noyaux A et X.

On note que K est inversement proportionnelle au cube de la distance entre les dipôles magnétiques. On obtient donc une information sur la distance moyenne entre spins. Cette constante K peut être reliée au second moment de la raie  $M_2$ . Dans le cas homonucléaire, la relation est donnée par :

$$(2\pi K)^2 = \frac{20}{9} M_2 \quad (22)$$

Les  $T_1$  et  $T_2$  étant liés par l'équation (15), on arrive aux expressions suivantes pour les interactions hétéronucléaires (A-X) et homonucléaires (X=A,  $\omega_X = \omega_A = \omega_0$ ) :

- Hétéronucléaires :

$$T_{1dd}^{-1} = \frac{1}{20} (2\pi K)^2 [J(\omega_X - \omega_A) + 3J(\omega_A) + 6J(\omega_X + \omega_A)] \quad (23)$$

$$T_{2dd}^{-1} = \frac{1}{40} (2\pi K)^2 [4J(0) + J(\omega_X - \omega_A) + 3J(\omega_A) + 6J(\omega_X) + 6J(\omega_X + \omega_A)] \quad (24)$$

Ces équations sont vraies si on irradie les noyaux X et on observe les noyaux A. Sinon, il faut utiliser les équations de Solomon [8].

- Homonucléaires :

$$T_{1dd}^{-1} = \frac{3}{10} (2\pi K)^2 [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] = \frac{2}{3} M_2 [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \quad (25)$$

$$T_{2dd}^{-1} = \frac{3}{40} (2\pi K)^2 [3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)] = \frac{1}{6} M_2 [3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)] \quad (26)$$

Nous pouvons constater que les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  diffèrent surtout d'un terme  $J(0)$  qui caractérise les fluctuations à fréquence nulle autrement dit les phénomènes basse fréquence.

### 1.2.3 Expression du temps de relaxation spin-réseau pour la molécule d'eau

Nous allons prendre le cas simple de l'eau liquide. Cet exemple a été exprimé par Bloembergen, Purcell et Pound dans leur célèbre publication de 1948 qui a donné naissance au modèle dit « BPP » [7]. Dans ce cas, il s'agit d'une interaction homonucléaire (entre deux protons) et il faut considérer deux termes : intramoléculaire et intermoléculaire.

- Interaction intramoléculaire :  $\left( \frac{1}{T_1} \right)_p$

Les hypothèses suivantes sont prises :

- les vibrations de la molécule d'eau considérée sont négligées et la molécule est donc considérée comme rigide,
- l'orientation du vecteur défini par les deux protons de la molécule d'eau varie aléatoirement, aucune direction n'étant privilégiée. Il faut alors raisonner en coordonnées sphériques. En prenant une moyenne statistique sur tout l'espace, on obtient :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{20} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_H^2}{b^3} \hbar \right)^2 \cdot (J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)) \quad (27)$$

avec b : la distance entre protons dans une molécule d'eau,  $b = 1,5 \text{ \AA}$

$$\gamma_H = 2,67 \cdot 10^8 \text{ rad.T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\omega_0$  : la fréquence de résonance du proton, dans notre spectromètre 360MHz, cette fréquence vaut  $\omega_0 = 2\pi f = 2,26 \cdot 10^9 \text{ rad.s}^{-1}$

$$J(\omega_0) : \text{la fonction densité spectrale s'écrit}^{iii} : J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$$

Pour calculer cette fonction densité spectrale, il faut d'abord évaluer le temps de corrélation  $\tau_c$ . Il s'exprime grâce à la relation de Debye<sup>iv</sup> [9], en fonction de la viscosité ( $\eta = 1 \text{ cp}$ ), du rayon hydrodynamique a, peu différent de la distance entre ces deux protons ( $a = 1,5 \text{ \AA}$ ) et de la température T, suivant :

$$\tau_c = 4\pi\eta \frac{a^3}{3kT} \quad (28)^v$$

<sup>iii</sup> On considère une relaxation mono exponentielle donnant une raie lorentzienne, ce qui est vérifié pour un liquide comme l'eau.

<sup>iv</sup> La théorie de Debye sur la dispersion diélectrique dans les liquides polaires considère qu'en première approximation une molécule peut être considérée comme une sphère de rayon a, immergée dans un liquide de viscosité  $\eta$ , ce qui conduit à la relation  $\tau = 4\pi\eta a^3 / kT$ .

<sup>v</sup> Cette relation a été modifiée d'un facteur 1/3 par rapport à la relation de Debye car la fonction de corrélation dans la théorie de Debye fait intervenir des harmoniques sphériques d'ordre 1 alors que dans notre cas, on a une fonction qui s'écrit à partir d'harmoniques sphériques d'ordre 2.

La valeur de  $\tau_c$  à température ambiante est alors de  $0,35 \cdot 10^{-11}$  s. Le terme  $\omega^2 \tau_c^2$  de la densité spectrale est alors de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-5}$  ce qui est négligeable devant 1. L'efficacité de relaxation  $1/T_1$  est alors directement proportionnelle au temps de corrélation  $\tau_c$ . L'efficacité de relaxation par interaction intramoléculaire est  $0,26 \text{ s}^{-1}$  (ce qui donne un temps de relaxation  $T_1$  de 3,84 s). Mais nous n'avons pris en compte que le terme intramoléculaire, simple à calculer puisque la distance entre protons était constante et connue. Il faut également prendre en compte l'efficacité de relaxation intermoléculaire. A priori, ce terme est forcément moins important puisque l'efficacité de relaxation est en  $1/r^6$ . Ce sont donc les premiers voisins qui ont le rôle le plus important dans la relaxation.

- Interaction intermoléculaire :  $\left( \frac{1}{T_1} \right)_n$

Les fluctuations de champ local dues aux autres molécules voisines d'un proton  $i$  sont majoritairement associées aux mouvements de translation de ces molécules et assez peu aux mouvements de rotation. Ces molécules voisines sont considérées comme indépendantes et on attribue pour chacune un moment magnétique et un spin. Pour les molécules dites « ortho » (les 2 spins des protons sont parallèles), ce spin vaut 1 et le moment magnétique vaut  $2\mu_p$ . Pour les molécules dites « para » (les spins portés par les 2 protons sont anti-parallèles), le spin est nul et le moment magnétique aussi. Trois quarts des molécules voisines sont de type ortho. On considère les molécules voisines contenues dans une couche entre  $r$  et  $r+dr$  centrée sur la molécule contenant le proton  $i$ . Cette couche bouge avec la molécule d'eau portant ce proton  $i$ . Pour le temps de corrélation  $\tau_c$ , on choisit un temps tel que la molécule  $j$  de la couche ait bougé d'une distance  $r$  suffisamment grande pour que le champ vu par le proton  $i$  ait été modifié de façon appréciable. Le mouvement relatif de  $i$  et  $j$  est un mouvement de diffusion simple au sein d'un liquide, caractérisé par un coefficient de diffusion  $D$ . En considérant de plus que les deux molécules bougent toutes les deux, on obtient  $\tau_c = \frac{r^2}{12D}$ . Les fonctions angulaires sont moyennées comme précédemment puis les effets des différents voisins sont sommés en intégrant sur le volume entre  $r = 2a$  et l'infini :

$$\left( \frac{1}{T_1} \right)_n = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 N_0 \int_{2a}^{\infty} \frac{3}{r^6} \frac{r^2}{12D} 4\pi r^2 dr \quad (29)$$

ce qui conduit à :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_n = \frac{3\pi}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2 N_0}{aD} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \quad (30)$$

$N_0$  est le nombre de molécules par unité de volume

$D$  peut être exprimé à l'aide de relation de Stokes :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (31)$$

Finalement, le  $T_1$  total des protons de l'eau est donc donné par la somme :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{H_2O} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_p + \left(\frac{1}{T_1}\right)_n$$

Les auteurs arrivent à un résultat numérique de 3,4 s. Leur mesure expérimentale pour de l'eau distillée à 20 °C donne une valeur de 2,3 s. La différence vient notamment de la relaxation paramagnétique due à la présence de dioxygène dissout.

### 1.3 Caractérisation de la dynamique de protons par RMN

De nombreuses études de dynamique des protons par RMN  $^1H$  ont mis en évidence les mécanismes de mouvements à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire à une échelle locale dans différents types de matériaux. Nous allons présenter quelques exemples d'études de dynamiques des protons par spectroscopie RMN qui ont motivé notre travail en ne détaillant pas précisément les calculs théoriques qui seront ensuite explicités au cours de notre étude.

#### a) Activation du $T_1$ et mobilité protonique

R.C.T. Slade *et al.* [10] ont mis en évidence la dynamique de protons dans des phosphates de zirconium<sup>vi</sup> grâce à la dépendance en température des temps de relaxation. Ils ont considéré que la relaxation du  $^1H$  était dominée par l'interaction dipolaire homonucléaire (entre protons) et ont négligé les interactions hétéronucléaires (notamment entre  $^{31}P$  et  $^1H$ ). A basse température, les valeurs de temps de relaxation ne varient plus tellement car la relaxation est alors dominée par un mécanisme de relaxation dipolaire par des centres paramagnétiques. Ces centres paramagnétiques sont dus à la présence d'impuretés paramagnétiques inévitables. Les auteurs se sont placés dans l'hypothèse d'un mécanisme de relaxation par des mouvements de rotation de molécules, appelés également réorientation des molécules. Ils ont négligé toute

<sup>vi</sup> Ici, les phosphates de zirconium sont des produits de type  $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$  de structure  $\alpha$ . Ce produit est organisé en feuillets entre lesquels se trouvent les molécules d'eau.

diffusion par translation. Dans cette hypothèse, ils ont pu appliquer des formules simples reliant le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  et la fonction densité spectrale  $j(\omega)$ . A l'aide de ces formules<sup>vii</sup> et en considérant que le temps de corrélation du mouvement de rotation était thermiquement activé suivant une loi d'Arrhenius, ils en ont déduit d'une part l'expression du temps de relaxation minimum et d'autre part l'énergie d'activation du mouvement qu'ils ont rapproché des valeurs d'énergie d'activation déduites de mesures de conductivités protoniques. Ils ont pu ainsi modéliser la dépendance des temps de relaxation en température et ont obtenu des courbes calculées en excellent accord avec les courbes expérimentales. Ainsi, les auteurs ont pu montrer à l'aide de modèles simples que la dynamique des protons dans de tels matériaux était dominée par la réorientation des molécules d'eau comprises entre les feuillets (mouvement de rotation) et non par des mouvements de translation.

#### b) Seconds moments et mécanisme de diffusion

M. Mizuno et S. Hayashi ont utilisé [11-12-13-14] la RMN  $^1\text{H}$  pour mettre en évidence la dynamique des protons dans des acides solides de type  $\text{CsHSO}_4$  pour différentes phases de cet acide. Ils se sont appuyés sur la RMN du proton pour déterminer les mécanismes de transport de ces protons à l'échelle moléculaire. Pour cela, ils ont commencé par modéliser les spectres RMN  $^1\text{H}$  de ces composés obtenus à des températures comprises entre 210 K et 470 K (Figure 5) à l'aide de fonctions gaussiennes rectangulaires<sup>viii</sup>. Il faut noter que la modélisation de raies par une fonction gaussienne est correcte lorsque la température est suffisamment basse pour que la largeur de raie devienne constante (on parle alors de réseau rigide) mais elle est une approximation assez mauvaise pour des raies obtenues à températures plus hautes. Cependant dans certains cas, cette approximation donne des modélisations très correctes. Les auteurs ont ensuite extrait le second moment de la gaussienne à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur de la raie<sup>ix</sup> et tracé l'évolution de ces seconds moments en fonction de la température (Figure 5). Ils obtiennent alors un profil typique du modèle de Blombergen, Purcell et Pound, qui sera décrit ultérieurement. A haute température, le second moment ne s'annule pas et prend une valeur résiduelle de  $0,4 \text{ kHz}^2$ . Cette valeur dépend du type de mouvement.

---

<sup>vii</sup> Les formules seront explicitées dans la partie théorique.

<sup>viii</sup> Pour modéliser le spectre par une fonction gaussienne rectangulaire, il suffit de modéliser la partie temporelle du signal (FID) est modélisée par une fonction de type  $f(t) = C \exp(-\lambda t^2 - \mu t^4)$ .

<sup>ix</sup> Pour une loi gaussienne, la largeur à mi hauteur (FWHM) en  $\text{rad.s}^{-1}$  et le second moment ( $M_2$ ) sont simplement

reliés par la formule 
$$M_2 = \left( \frac{\text{FWHM}}{2\sqrt{2\ln 2}} \right)^2.$$

Dans ce type d'acides, connus pour être de bons conducteurs protoniques, le transport des protons était supposé se faire en deux étapes : un mouvement de rotation aussi appelé réorientation des tétraèdres  $\text{SO}_4$  suivie d'un transfert des protons d'un tétraèdre à son voisin [15-16] par rupture et réorganisation d'une liaison hydrogène (mouvement de translation). Pour déterminer laquelle de ces deux étapes était la plus rapide, les auteurs ont calculé les valeurs de seconds moments résiduels qui seraient obtenues dans chacun des cas. Ils se sont d'abord placés dans l'hypothèse que l'étape de réorientation du tétraèdre  $\text{SO}_4$  était une étape rapide et que la position moyenne du proton pouvait être prise au centre du tétraèdre. Dans ce cas, une partie de l'interaction dipolaire n'est pas moyennée par le mouvement. Le dipolaire résiduel peut être calculé à l'aide des formules de Van Vleck<sup>x</sup> et des distances entre protons et entre proton et césium. La valeur obtenue est alors de  $4,9 \text{ kHz}^2$ . Cette valeur est bien supérieure à celle obtenue expérimentalement. Si on suppose maintenant que l'étape la plus rapide est celle de translation, l'interaction dipolaire résiduelle devrait théoriquement se moyennner à 0. La faible valeur de largeur de raie (ou ici de second moment) obtenue expérimentalement a permis aux auteurs de conclure à une étape de translation rapide.

### c) Anisotropie du mouvement et forme de raie

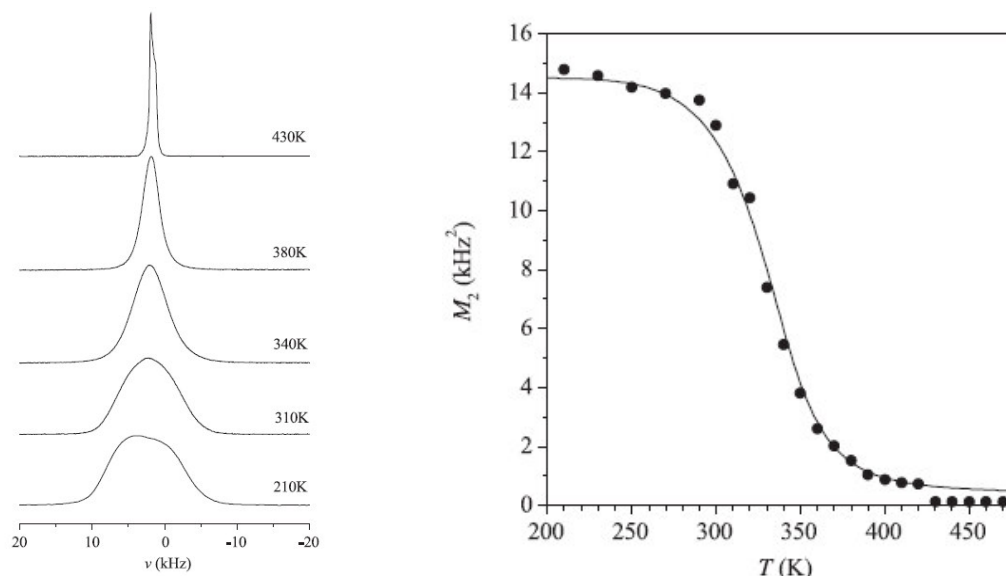
Cependant, le fait que le second moment ne se moyenne pas à 0 indique que cette diffusion par translation n'est pas totalement libre mais sans doute confinée ou limitée en dimensionnalité. En effet, comme les tétraèdres  $\text{SO}_4$  sont liés par des liaisons hydrogènes, ils forment une chaîne quasi monodimensionnelle.

Cette basse dimensionnalité peut être à l'origine de ce confinement entraînant une largeur de raie résiduelle. Ensuite, les auteurs ont déterminé, à partir de l'étude des temps de relaxation et des seconds moments en fonction de la température, une valeur du temps de corrélation de l'interaction et de l'énergie d'activation correspondante. A partir de la valeur de ce temps de corrélation, ils ont calculé la valeur du coefficient de diffusion puis, par la relation de Nernst-Einstein, la conductivité correspondante. Cela leur a permis de prédire une conductivité théorique qu'ils ont comparé aux valeurs obtenues dans la littérature [17-18] qui sont en excellent accord. Ainsi ils ont pu étudier la dynamique des protons par RMN  $^1\text{H}$  en s'appuyant sur l'étude des largeurs de raies RMN et des temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  en fonction de la température. Ils ont mis en évidence un type de mécanisme et corrélié les informations obtenues en RMN avec les données de conductivité protonique de la littérature.

---

<sup>x</sup> La formule de Van Vleck relie les seconds moments  $M_2$  et les distances entre noyaux en interaction dipolaire. Cette formule sera explicitée dans la partie théorique.





**Figure 5 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  à différentes températures et seconds moments  $M_2$  extraits de ces spectres d'après M. Mizuno *et al.* [11].

#### d) Structure et acidité de surface

X. Xie *et al.* [19] ont étudié des matériaux mésoporeux tels que le MCM-41 ou le FSM-16. La surface et la taille des pores ont été caractérisées par différentes méthodes. La surface et de ces pores est plus ou moins hydroxylée ce qui lui confère des propriétés d'hydrophilie plus ou moins prononcées selon le nombre de fonctions  $-\text{OH}$  de surface. Ainsi les auteurs ont utilisé la RMN  $^1\text{H}$  en rotation à l'angle magique avec différentes vitesses de rotation. La rotation à l'angle magique annule les interactions dipolaires et permet donc d'accéder à des informations de distances entre protons sur cette surface via l'analyse des largeurs des raies. Ces largeurs à mi hauteur sont indépendantes de la température ce qui veut dire qu'il n'y a pas de mouvement. Cette largeur est la somme de deux contributions : l'interaction dipolaire entre protons et la dispersion de déplacement chimique. La dépendance des largeurs de raie en fonction de la vitesse de rotation à l'angle magique permet de déterminer la contribution de la dispersion du déplacement chimique à la largeur de raie. En effet, la rotation à l'angle magique permet de supprimer l'interaction dipolaire. Il suffit donc d'augmenter cette vitesse de rotation jusqu'à ce que la raie ne s'affine plus. La largeur résiduelle correspond à la dispersion de déplacement chimique. Il suffit ensuite de soustraire cette contribution à la largeur totale obtenue en statique. En considérant les raies comme gaussiennes, les auteurs ont donc extrait un second moment de cette largeur de raie obtenue par soustraction. Ce second moment est relié à la distance entre protons qui sont en interaction dipolaire par une formule qui considère la somme sur tout l'espace des termes  $1/r_{jk}^6$  où  $r_{jk}$  est la distance entre des protons  $j$  et  $k$ . Pour calculer cette série,

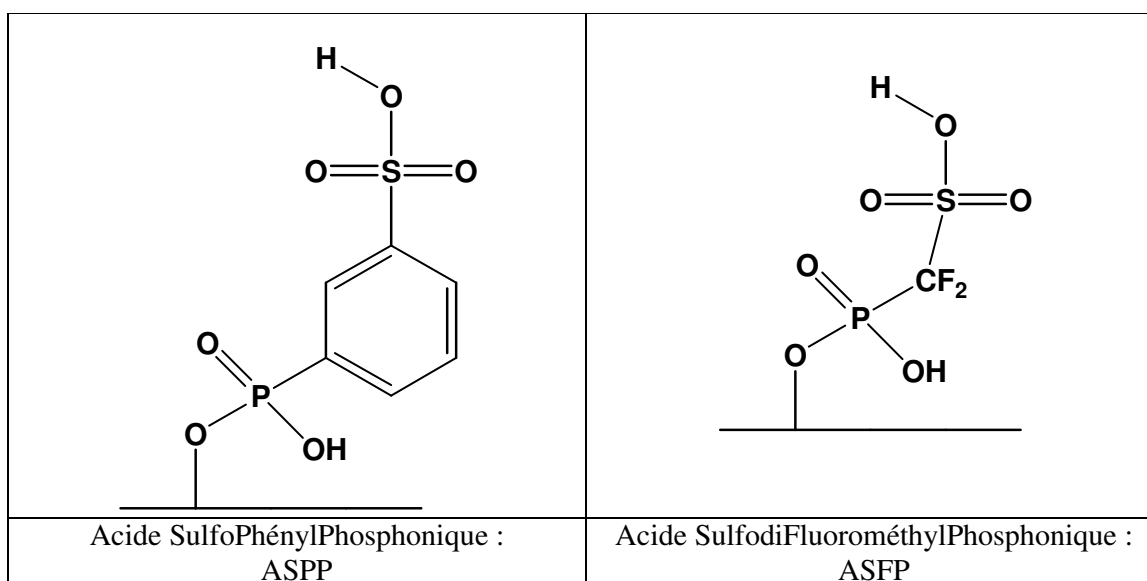
les auteurs ont assimilé la surface à un réseau carré 2D avec un pas de réseau noté  $d$ . La série peut alors être calculée analytiquement et converge vers  $4,7/d^6$ . Il est alors possible de remonter à la distance entre protons et donc à la distance entre groupements hydroxyles de surface. Ils ont également pu déterminer la distribution en taille des pores par des mesures de RMN  $^1\text{H}$  liquide en saturant leur matériau en eau.

D'autres auteurs ont encore relié la dynamique des protons à l'échelle locale étudiée par RMN du proton à la conductivité protonique [20] ou ont étudié la dynamique des protons à l'échelle moléculaire via des mesures de temps de relaxation [21].

*Ces différentes études nous ont montré qu'il était possible, grâce à l'exploitation des spectres RMN  $^1\text{H}$  à l'état solide et de mesures de temps de relaxation, d'obtenir un grand nombre d'informations sur la dynamique des protons à l'échelle locale mais aussi sur les distances entre ces protons. Nous avons donc réalisé différents types de mesures que nous allons décrire successivement.*

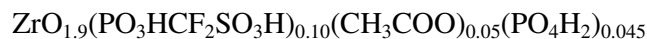
#### **1.4 Description du système**

D'un point de vue de la relaxation magnétique, deux types de mouvements sont à considérer dans les molécules : les rotations et la translation. Dans notre système, il faut prendre en compte le fait que les acides sulfophosphoniques sont greffés à des nanoparticules via une liaison covalente (voir chapitre 1 et Figure 6). Ceci leur retire un degré de liberté de translation. Le seul mouvement qui peut leur être autorisé est un mouvement de rotation autour de différentes liaisons (réorientation de la molécule). Dans le cas de l'ASFP, la rotation devrait être plus aisée que dans le cas de l'ASPP puisque le groupe  $-\text{CF}_2$  est plus petit, moins encombrant que le groupe phényle. Cette rotation est indispensable pour développer des chemins de conduction de type Grotthus (voir introduction) dans lequel le proton aura un mouvement de translation. Le système contient également de l'eau en quantité variable et qui peut présenter quant à elle deux types de mouvements : de translation et de rotation. Ces mouvements de la molécule d'eau entrent également en jeu dans les mécanismes de conduction de type véhiculaire.



**Figure 6 :** Représentation schématique de la surface de zircon greffée par des acides sulfophosphoniques.

L'étude la plus complète a été menée sur la zircon greffée à l'ASFP. Pour pouvoir quantifier les mouvements, il faudra donc recenser et quantifier le nombre de protons du système. Nous avons déterminé au paragraphe 3.2.1 du chapitre 1, la formule du produit déshydraté :



Les protons présents sont de différents types :

- les protons dits « acides » de bout de chaîne  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,
- les éventuels protons des fonctions  $-\text{POH}$  résiduelles (qui ne sont pas greffées sur la surface) et provenant de l'acide phosphorique issu de la décomposition de l'ASFP.
- les protons provenant du groupement  $-\text{CH}_3$  de l'acétate.
- les protons d'éventuels sites de surface non occupés  $-\text{ZrOH}$  (ces protons là posent le problème d'une interaction magnétique avec le noyau quadripolaire  $^{91}\text{Zr}$ . Cependant, l'abondance naturelle de l'isotope actif en RMN, le  $^{91}\text{Zr}$ , n'est que de 10%).
- les protons des molécules d'eau. Ces molécules d'eau peuvent être adsorbées sur la surface ou bien être libres selon la teneur en eau de l'échantillon comme nous l'a montré l'isotherme d'adsorption (chapitre 1, figure 36).

Ces différents types de protons peuvent être scindés en deux groupes, qui a priori doivent avoir des comportements différents : les protons des fonctions apolaires (typiquement les groupements alkyles, ici méthyle ou phényle) et les protons des fonctions polaires/acides qui doivent pouvoir s'échanger.

Ces protons peuvent interagir magnétiquement entre eux (couplages homonucléaires) mais aussi avec d'autres noyaux, magnétiquement actifs (couplages hétéronucléaires). Dans ces systèmes, les autres noyaux à considérer seront le  $^{31}\text{P}$  et  $^{19}\text{F}$  (dans le cas de l'ASFP uniquement). En effet, les autres éléments présents ont des isotopes magnétiquement actifs en trop faible abondance naturelle pour qu'une interaction dipolaire soit à considérer (Tableau 1). Les paramètres concernant les différents noyaux magnétiquement actifs sont :

Noyau	Spin	Abon. Naturelle	$\gamma$ ( $10^7 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$ )	Fréquence de résonance (dans 8,6 T)
$^1\text{H}$	1/2	99,98%	26,75	360 MHz
$^{31}\text{P}$	1/2	100%	10,84	145 MHz
$^{19}\text{F}$	1/2	100%	25,16	339 MHz
$^{13}\text{C}$	1/2	1%	6,72	90 MHz
$^{17}\text{O}$	5/2	0,038%	-3,62	49 MHz

**Tableau 1 :** Caractéristiques RMN des noyaux présents dans notre système.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur le spectromètre Bruker 360 MHz -Aspect 3000 correspondant à un champ magnétique permanent de 8,6 T. La sonde utilisée est une sonde MAS Bruker pouvant assurer une rotation à l'angle magique jusqu'à 15 kHz et acceptant la haute puissance nécessaire pour le  $^1\text{H}$ . La référence des déplacements chimiques est encore le tétraéthoxysilane (TEOS) pour lequel  $\delta(\text{CH}_3) = 1,26 \text{ ppm}$ .

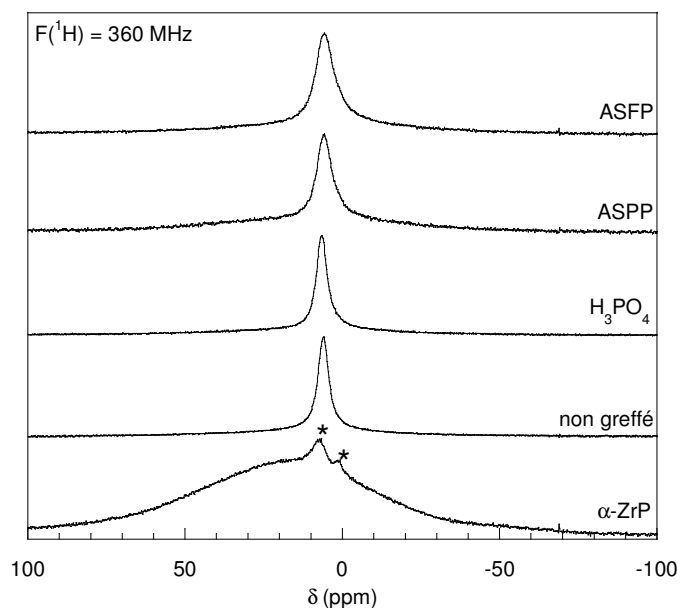
Les spectres ont été enregistrés avec les paramètres suivants : la puissance fournie est de 360 W (haute puissance) et dans le cas du proton, le  $t_{\pi/2}$  (temps d'application de la radiofréquence nécessaire pour faire basculer les spins d'un angle  $\pi/2$ ) est de 1,2  $\mu\text{s}$ . Les temps morts sont de  $D_2 + D_3 = 10 \mu\text{s}$ . Le délai total entre deux acquisitions est de  $D_0 = 5 \text{ s}$ . Enfin, le nombre d'acquisitions ou de scans est de 8 dans la plupart des cas.

## 2 Mise en évidence de la présence de protons échangeables

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à une étude simple des spectres RMN  $^1\text{H}$  des poudres suivantes : la zircon non traitée d'une part, la zircon traitée par l'acide phosphorique, par l'ASPP et par l'ASFP d'autre part. Nous avons choisi de comparer les spectres obtenus à ceux du phosphate de zirconium cristallin  $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  qui va nous servir de référence puisqu'il s'agit d'un matériau connu comme un bon échangeur ionique présentant donc une mobilité protonique non négligeable [10 et 22] (voir introduction générale).

### 2.1 Spectres à température ambiante et humidité relative moyenne

La température dite « ambiante » est de 293 K. Les échantillons ont été équilibrés avec une humidité relative de référence 60%, qui est l'humidité ambiante moyenne<sup>xi</sup>. Les spectres ont d'abord été enregistrés en statique c'est-à-dire sans rotation à l'angle magique, ce qui permet d'avoir des spectres bruts dans lesquels aucune interaction n'a été moyennée (Figure 7). Puis ils ont été réalisés en rotation à l'angle magique à une fréquence de rotation de 15 kHz (Figure 8).



**Figure 7 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  en statique de  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de la poudre de  $\text{ZrO}_2$  non greffée, puis des poudres de zircon greffées par l'acide phosphorique, l'ASPP et l'ASFP. \* signal du rotor.

<sup>xi</sup> Pour contrôler l'humidité relative, les poudres ont d'abord été déshydratées par chauffage à l'étuve à 120°C pendant une nuit puis placées dans une enceinte fermée dont l'atmosphère est en équilibre avec une solution d'acide sulfurique de concentration donnée. Cette méthode est expliquée au paragraphe 4.1.

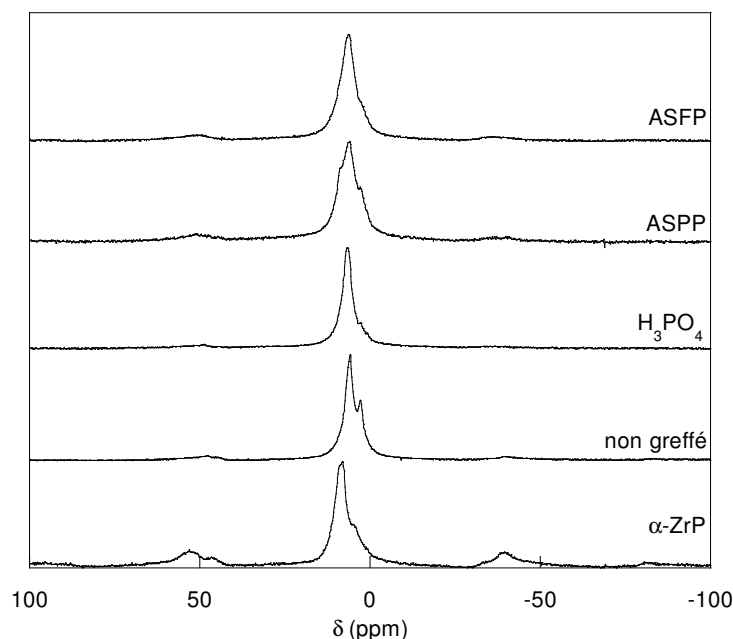
Tous les produits étudiés contiennent d'une part de l'eau adsorbée et d'autre part des protons acides provenant des fonctions P-OH, -SO<sub>3</sub>H voir Zr-OH. Dans le cas de la zircone non greffée et de celle greffée à l'ASFP ou à l'ASPP, il y a en plus les protons provenant des groupements méthyles des acétates.

Nous pouvons tout d'abord constater sur la Figure 7 que les spectres de la zircone et de ses produits greffés sont très différents de celui obtenu pour l' $\alpha$ -ZrP.

En effet, le phosphate de zirconium présente un spectre large d'environ 15 kHz, caractéristique d'un produit purement solide. Deux petits signaux fins marqués d'une étoile sur la figure proviennent l'un de la sonde ou du porte-échantillon RMN et l'autre probablement d'eau adsorbée à la surface.

En revanche, les spectres obtenus avec la zircone non greffée ou greffée à l'acide phosphorique, l'ASPP ou l'ASFP (Figure 7) présentent tous un pic principal fin avec des largeurs à mi-hauteur comprises entre 1 kHz et 3 kHz, d'un ordre de grandeur plus faibles que celui de l' $\alpha$ -ZrP. Par comparaison dans la même sonde et avec les mêmes conditions d'enregistrement, le spectre de l'eau liquide présente un pic de largeur à mi-hauteur 180 Hz. Le pic des phosphates et des phosphonates greffés n'est donc pas suffisamment fin pour être attribué à une espèce purement liquide (eau ou acide résiduel non greffé) mais il traduit quand même l'existence d'un mouvement. Une étude plus approfondie de ces spectres statiques montre qu'ils ne contiennent pas qu'un seul pic. Si nous les modélisons à l'aide du logiciel DmFit 2005 [23], nous pouvons constater que dans tous les cas, les spectres doivent être simulés par deux voire trois pics lorentziens. Pour la zircone non greffée et la zircone greffée à l'acide phosphorique ou à l'ASFP, deux pics sont nécessaires : l'un fin et intense situé entre 4,5 et 5,5 ppm, l'autre beaucoup plus large (il est difficile de lui donner une position en déplacement chimique) et très peu intense. La présence d'un pic assez fin dans les spectres de ces produits suggère la présence de mouvement et/ou d'échanges entre différents protons.

Cependant, il est plus intéressant d'analyser les spectres en rotation à l'angle magique pour tenter d'attribuer les différents pics.



**Figure 8 :** Vue d'ensemble des spectres RMN  $^1\text{H}$  en rotation à l'angle magique à 15kHz de  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , du colloïde de  $\text{ZrO}_2$  non greffé et du colloïde traité par l'acide phosphorique, l'ASPP et l'ASFP.

- *$\alpha\text{-ZrP}$*  : En rotation à l'angle magique (Figure 8), le spectre du phosphate de zirconium s'est affiné et présente alors deux pics distincts à 3,1 et 8,1 ppm, qui peuvent être attribués, respectivement, aux protons de l'eau d'hydratation et à ceux portés par des groupements P-O-H [24].
- *Zircone non greffée* : Le spectre de la zircone non greffée est lui aussi mieux résolu en rotation à l'angle magique et deux pics distincts apparaissent, l'un vers 1,8 ppm pouvant facilement être attribué aux protons du  $\text{CH}_3$  des acétates, l'autre vers 5 ppm doit regrouper des protons acides de Zr-OH (voir paragraphe 1.3.2 du chapitre 1) ainsi que les protons de l'eau présente dans le produit.
- *Zircone greffée par des phosphates ou des phosphonates* : Les spectres des autres produits (zircone greffée) présentent des pics moins bien résolus mais qui se modélisent facilement à l'aide de DmFit. Pour l'ensemble des produits greffés, comme dans le cas de la zircone non greffée cette modélisation donne deux pics dans les mêmes gammes de déplacements chimiques. Ainsi, pour ces différents produits, nous avons la situation suivante :
  - un pic vers 1,8 ppm qui correspond aux protons du groupement  $\text{CH}_3$  des acétates de surface. Ce pic subit un affinement par rotation à l'angle magique sauf dans le cas de la zircone greffée à l'acide phosphorique pour laquelle il n'y a plus d'acétates résiduels. Dans le cas du produit

greffé à l'ASPP, il y a également un troisième pic vers 8 ppm qui correspond certainement aux protons du cycle aromatique.

- un pic vers 5 ppm. Ce pic regroupe vraisemblablement l'ensemble des protons acides du produit. Or ces différents protons acides, ont des environnements magnétiques différents et devraient donner lieu à des pics différents. On s'attendrait donc à obtenir un spectre présentant deux ou trois pics distincts. Puisqu'il n'y a qu'un seul pic fin, cela veut dire qu'il y a un échange rapide entre ces protons, c'est-à-dire que cet échange est plus rapide que  $1/\Delta f$  où  $\Delta f$  représente le plus grand écart spectral entre les différentes espèces. Le signal observé n'est donc qu'une moyenne de l'ensemble des signaux dus aux différents protons. Ces protons des produits greffés sont donc labiles et plus mobiles que les protons du phosphate de zirconium qui sont pourtant déjà utilisés pour leurs propriétés de mobilité dans les échangeurs ioniques. De plus ce pic ne s'affine pas par rotation à l'angle magique. En MAS, la largeur de ce pic est donc sûrement contrôlée par le temps de relaxation transverse.

*En conclusion, l'étude de ces spectres RMN nous a permis d'identifier les deux catégories de protons donnant lieu aux différents signaux :*

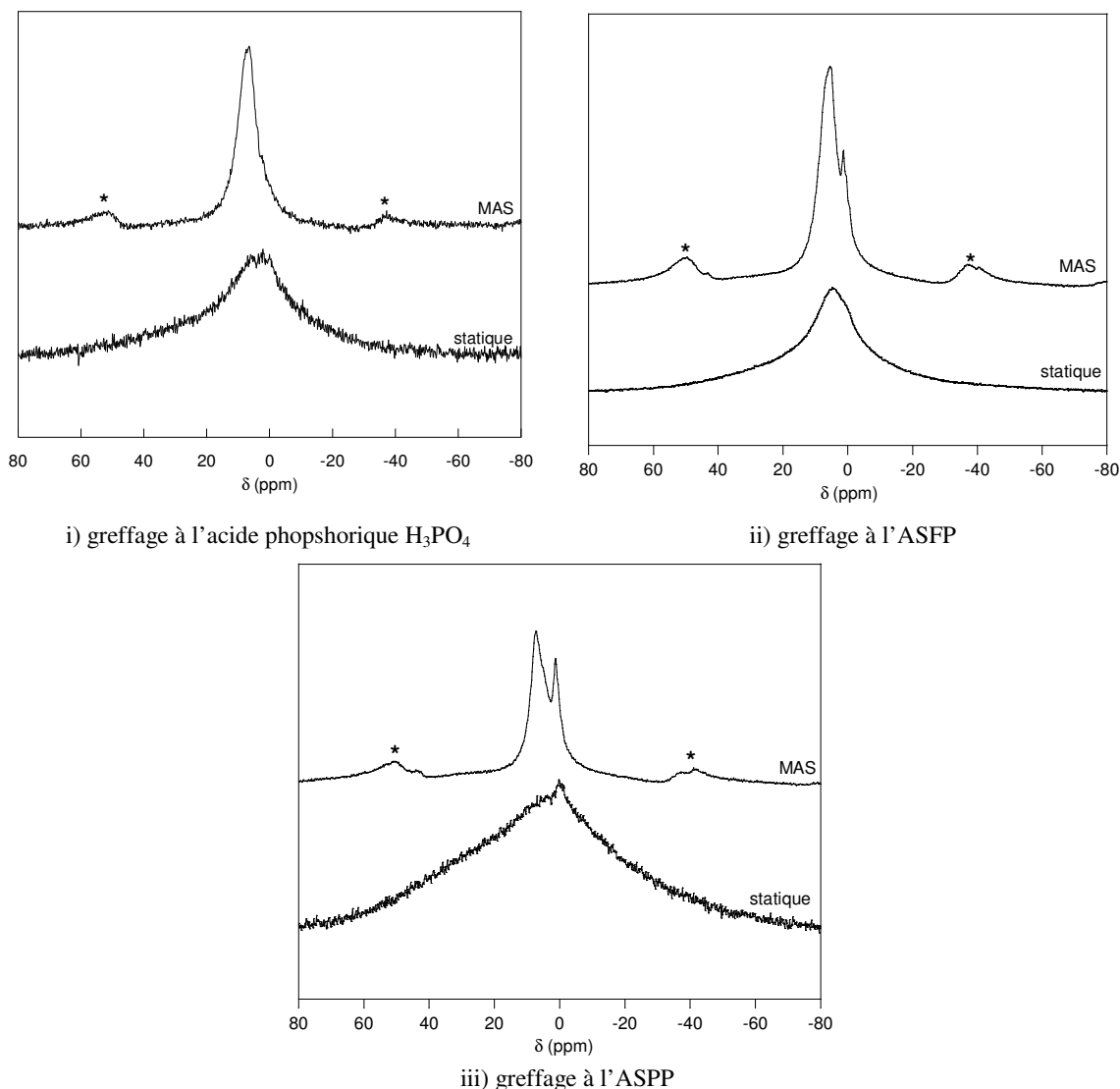
- les protons non échangeables, typiquement les protons de groupements méthyles provenant d'acétates résiduels. Dans le cas de la zircon greffée à l'ASPP, il y a également les protons du cycle aromatique.*
- les protons échangeables qui s'échangent suffisamment rapidement pour qu'un seul pic moyen soit observé sur le spectre. Ce groupe compte donc les protons de l'eau et les différents protons acides : ZrO-H, PO-H, SO<sub>3</sub>H.*

*Ainsi, la zircon greffée par l'acide phosphorique ou par les acides sulfophosphoniques présente des protons qui s'échangent entre eux et avec l'eau beaucoup plus rapidement que ceux de l' $\alpha$ -ZrP qui est pourtant connu pour être un bon échangeur ionique.*

*Les spectres des produits contenant de l'eau ont permis de mettre en évidence le caractère échangeable des protons acides de nos produits et donc une mobilité au moins à l'échelle locale. Nous allons maintenant analyser les spectres des produits anhydres afin de voir si les protons acides peuvent s'échanger entre eux même sans eau.*



## 2.2 Spectres à température ambiante des produits déshydratés



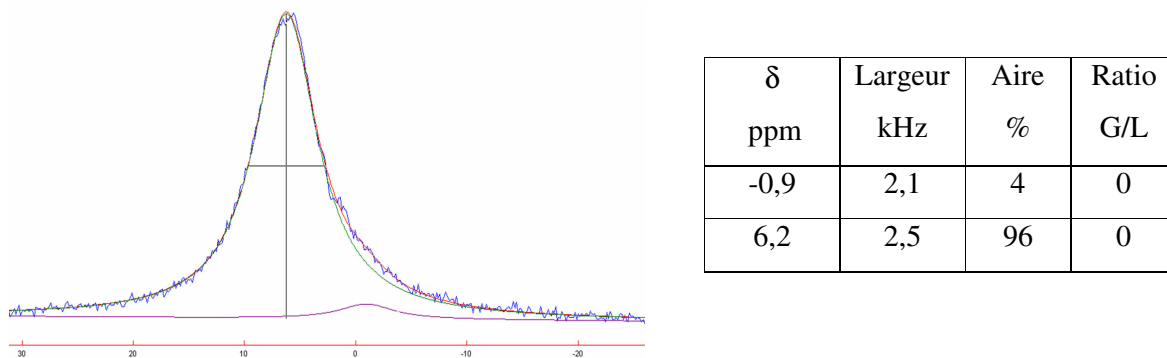
**Figure 9** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la poudre de  $\text{ZrO}_2$  traitée par i)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ii) l'ASFP, iii) l'ASPP, déshydratée à l'étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant une nuit, en statique et en rotation MAS à 15 kHz.

Les produits ont été déshydratés par chauffage à l'étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant une nuit directement dans le porte échantillon RMN (le rotor). Celui-ci est fermé dès la sortie de l'étuve et pesé ensuite. Les spectres des poudres de zircon greffée à l'acide phosphorique, à l'ASFP et à l'ASPP déshydratées sont présentés sur la Figure 9.

Nous avons déjà analysé les spectres de la zircon non greffée anhydre dans le chapitre 1 (paragraphe 1.3.2). Nous avons alors pu mettre en évidence la présence de différents types de protons donnant lieu à différents pics. Les spectres en statique des trois produits sont larges :

environ une vingtaine de kHz pour celui du produit greffé ASPP et une dizaine de kHz pour les produits greffés à l'acide phosphorique et à l'ASFP.

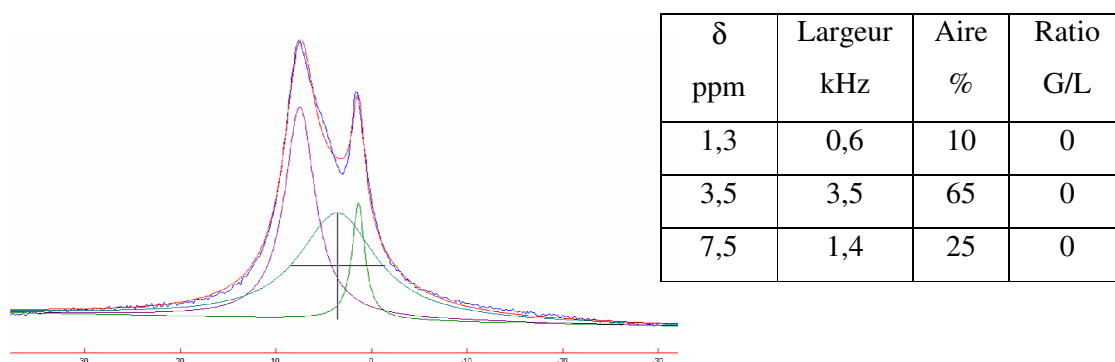
- Zircon greffée à l'acide phosphorique :



**Figure 10 :** Modélisation des pics obtenus dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  en rotation de la poudre anhydre de zircon greffée à l'acide phosphorique.

Le pic principal, qui est vers 6 ppm, correspond aux protons des fonctions PO-H [24]. Le deuxième pic, qui ne représente que 4% des protons peut être attribué à des protons provenant du rotor (porte-échantillon). Ceci est surprenant mais le rotor vide présente un signal en RMN  $^1\text{H}$  entre 0,5 et -1 ppm. Ce rotor est en zircon mais semble contenir des protons même lorsqu'on lui retire son bouchon en Kel-F qui est un polymère fluoré. Ce signal subsiste même après traitement thermique de ce porte échantillon à 1200°C. Ce signal a déjà été repéré dans le spectre statique de l' $\alpha$ -ZrP (Figure 7).

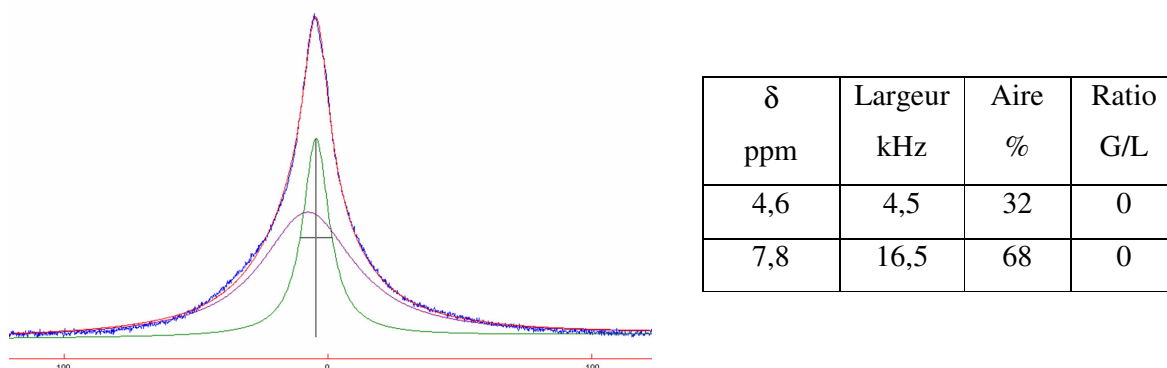
- Zircon greffée à l'ASPP :



**Figure 11 :** Modélisation des pics obtenus dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  en rotation de la poudre anhydre de zircon greffée à ASPP.

Dans le cas de la zircon greffée à l'ASPP, il faut trois pics pour modéliser correctement le spectre. Nous retrouvons ce qui avait été déjà analysé dans le spectre du produit contenant de l'eau à savoir que le pic à 7,5 ppm correspond aux protons du phényle et celui à 1,3 ppm à ceux du groupement méthyle des acétates résiduels. Cependant, le troisième pic, vers 3,5 ppm, comporte encore la contribution de différents types de protons : ceux de la fonction acide phosphonique -POH, ceux de la fonction acide sulfonique -SO<sub>3</sub>H et ceux des Zr-OH de surface éventuels. Ainsi ces protons continuent de s'échanger très rapidement même en l'absence d'eau. Le rapport des aires déterminé par le fit reste très imprécis car il est difficile de donner une forme de raie exacte notamment pour les protons acides.

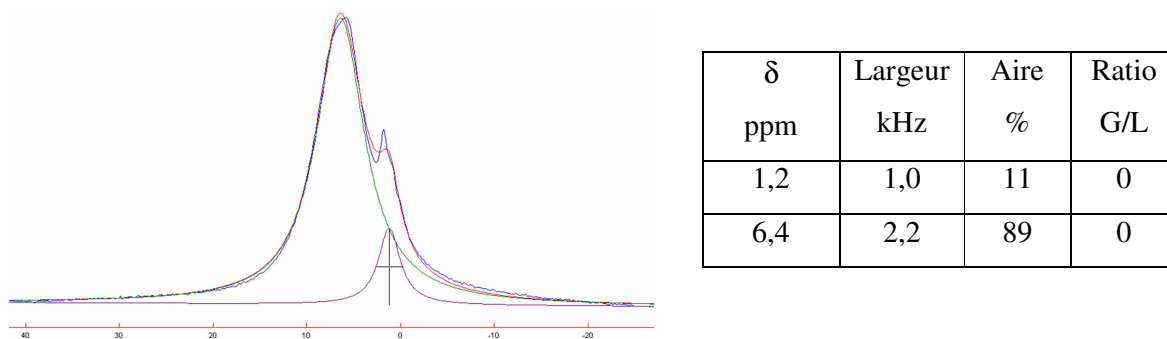
- Zircon greffée à l'ASFP :



**Figure 12 :** Modélisation des pics obtenus dans le spectre RMN <sup>1</sup>H en statique de la poudre anhydre de zircon greffée à ASFP.

Le spectre statique de l'ASFP contient nettement deux contributions. La simulation du pic large lui attribue une position autour de 7 ppm mais comme il est très large cette position n'est pas très précise. Les deux signaux ont été modélisés par une lorentzienne mais il est visible sur la Figure 12 que cette forme n'est pas entièrement satisfaisante. La forme gaussienne ne l'est pas davantage. Ces raies ont donc une forme non classique. Les aires relatives de ces pics nous font penser, d'après les résultats de l'ATG, que le pic de largeur 4 kHz correspond aux protons du groupe méthyle tandis que le pic large (16 kHz) est attribuable aux protons acides. Ces protons acides étant échangeables, on s'attendrait à ce qu'ils donnent lieu à un pic fin. Cet élargissement peut être alors dû à un T<sub>2</sub> très court, ce qui voudrait dire que c'est la dynamique qui pilote la largeur de raie. Une autre origine à cette largeur pourrait être la présence de forts couplages dipolaires, la partie statique régissant la largeur de raie dans ce cas.

La modélisation du spectre en rotation à l'angle magique montre toujours deux pics (Figure 13).



**Figure 13 :** Modélisation des pics obtenus dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  en rotation de la poudre anhydre de zircone greffée à ASFP.

On retrouve en effet, deux pics correspondant aux deux types de protons : les non-échangeables d'une part (à 1,2 ppm qui correspondent aux  $-\text{CH}_3$ ) et les échangeables d'autre part (POH,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{ZrOH}$ ). Les proportions calculées à partir de l'aire des pics simulés ne sont pas égales à celles trouvées en statique et ne sont donc plus en accord avec les données d'ATG et indiquent une proportion de protons de méthyles moins importante que celle attendue. Il faut cependant noter que lors de l'analyse de l'ATG, nous n'avions pas pris en compte les protons des éventuelles fonctions hydroxyles de surface ce qui entraîne une surestimation de la quantité de protons des méthyles. Ceci sera discuté ultérieurement. De plus, nous n'avons pas pris en compte les bandes de rotation dans la modélisation des pics d'une part et la forme de raie n'est pas donnée avec précision d'autre part.

Le pic large des protons acides s'est affiné par rotation à l'angle magique et n'a plus qu'une largeur de 2 kHz.

## 2.3 Conclusion

En conclusion, les différentes espèces sont plus facilement différenciables sur les spectres par leur largeur de raie que par leur déplacement chimique. Ces largeurs de raie sont associées à des couplages dipolaires dont l'aspect majoritaire est la contribution dipolaire (ceci sera argumenté par la suite) différents et à des dynamiques différentes, ce que nous allons sonder au travers de l'étude des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . Bien que le pic le plus large soit attribué aux protons acides, cela ne veut pas dire qu'ils sont les plus « rigides » et qu'ils ne s'échangent pas. En effet, l'étude des spectres des produits équilibrés avec une humidité

relative de 60% a clairement montré que l'eau et les protons acides ne donnaient lieu qu'à un seul pic assez fin. Ces protons s'échangent donc sûrement avec l'eau. Ces constatations montrent que les comportements des produits anhydres et des produits hydratés sont différents. De plus, notre objectif au départ est d'obtenir un produit présentant une bonne mobilité de protons même en l'absence d'eau. Nous allons donc nous intéresser à l'étude d'un produit anhydre dans un premier temps puis à celle des produits hydratés.

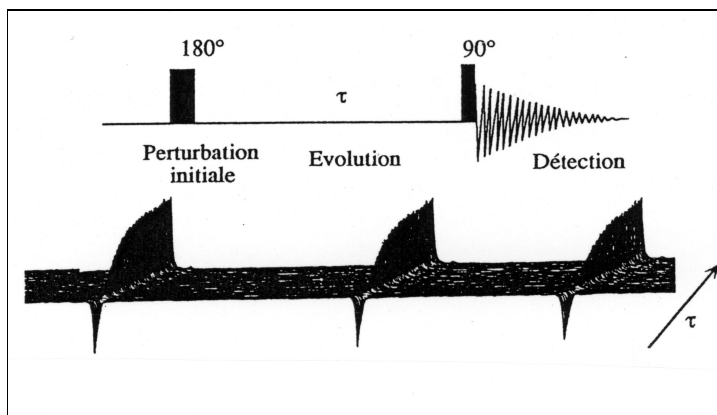
### 3 Dynamique des protons dans le produit anhydre

L'étude la plus complète a été menée sur la zircone greffée à l'ASFP. Dans cette partie, nous ne présenterons donc que les résultats concernant ce produit en conditions anhydres. La littérature nous a montré que pour pouvoir déterminer la nature des mouvements et pour pouvoir les quantifier, un moyen était l'analyse des temps de relaxation du système, des largeurs et des formes de raies RMN en fonction de la température (voir paragraphe 1.1).

#### 3.1 Mesures des temps de relaxation

##### 3.1.1 Séquences de mesures des temps de relaxation

- Mesures de  $T_1$  : l'inversion-récupération



**Figure 14** : Séquence d'inversion-récupération d'après D. Canet [2].

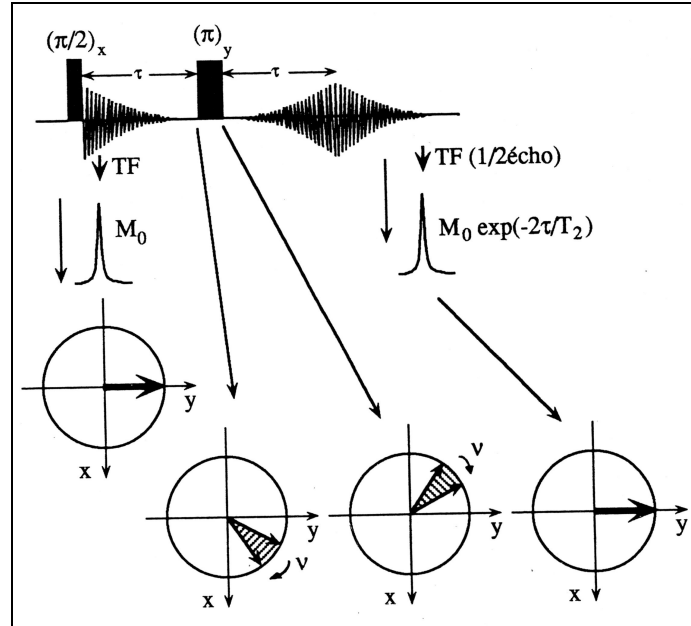
Lorsque le système est à l'équilibre, l'aimantation est alignée suivant  $+z$ . Puis un pulse de durée  $t_\pi$ , c'est-à-dire qui permet de faire basculer l'aimantation en  $-z$ , est appliqué. Le système est alors laissé relaxer pendant un temps variable, noté  $\tau$ . Les spins précessent donc autour de l'axe  $-z$ .

Les spins précessent autour de l'axe  $z$  et l'aimantation tourne autour de l'axe  $x$  (dans le référentiel tournant). Au bout d'un temps  $\tau$ , l'aimantation  $M(\tau)$  vaut donc :

$$M(\tau) = M_0 \left( 2 \exp^{-\tau/T_1} - 1 \right) \quad (32)$$

On applique alors une impulsion radiofréquence  $t_{\pi/2}$  qui fait à nouveau tourner l'aimantation d'un quart de tour et ramène donc  $M(\tau)$  le long de  $Ox$ . C'est cette projection le long de  $Ox$  qui est détectée dans la bobine de la sonde. La mesure de  $T_1$  consiste donc à répéter un certain nombre d'expériences avec des  $\tau$  variables et à enregistrer les FID correspondant à un certain nombre de  $\tau$ . Pour chaque  $\tau$ , la transformée de Fourier des FID donne des spectres dont l'intensité est proportionnelle à  $M(\tau)$ . Si le système ne contient qu'un seul type de spins avec un seul  $T_1$ , on observe une série de spectres dont l'évolution est donnée sur la Figure 17.

- Mesures de  $T_2$  : séquence CPMG

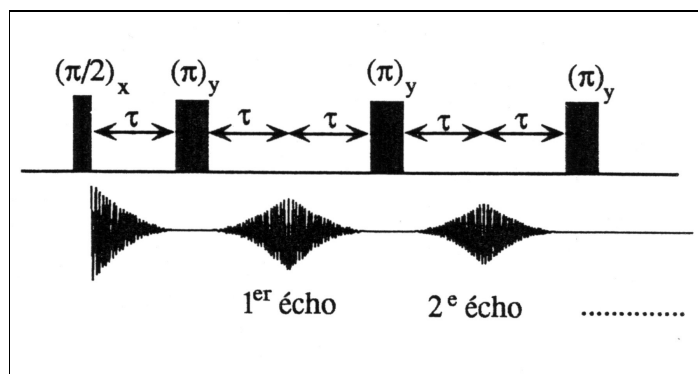


**Figure 15 :** Schéma de principe de la séquence de Hahn destinée à la mesure du temps de relaxation  $T_2$  d'après D. Canet [2].

Cette séquence d'impulsions,  $(\pi/2)_x$ -  $\tau$ -  $(\pi)_y$ - $\tau$ - acquisition, est la séquence de Hahn qui permet en principe d'accéder à  $T_2$  puisque tout effet de précession est réduit à zéro et qu'il ne subsiste que l'atténuation de l'aimantation transversale due au temps de relaxation transversale

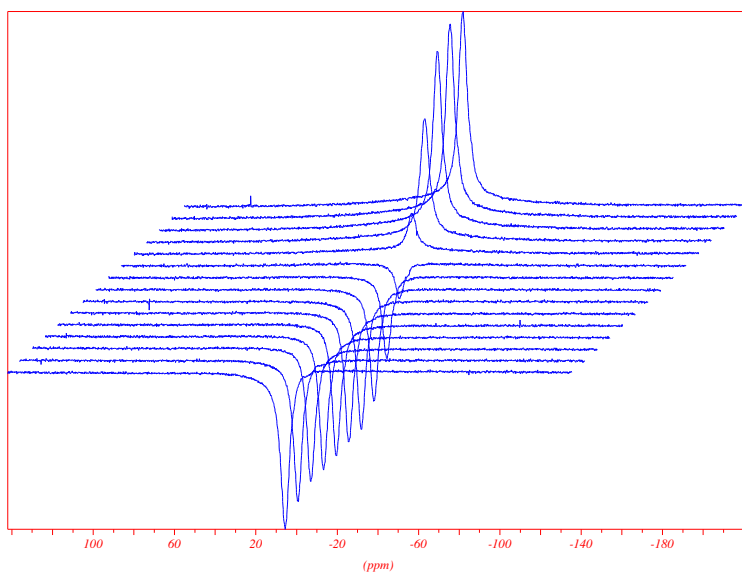
$T_2$ . Par référence à l'équation de Bloch projetée :  $\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2}$ , on s'aperçoit que la

transformée du demi-écho conduit à un signal d'amplitude  $M_0 \exp(-2\tau/T_2)$ . Dans la pratique, on peut donc à partir de plusieurs mesures effectuées pour différents  $\tau$ , accéder à une valeur de  $T_2$  dépourvue des effets d'inhomogénéité de  $B_0$ . Cette analyse fait malheureusement abstraction des phénomènes de diffusion transversale. La séquence dite CPMG (Carr-Purcell et Gill-Meiboom) permet de minimiser les effets de la diffusion grâce à un train d'impulsion  $\pi/2$ . On peut ainsi accéder à une valeur de  $T_2$  aussi proche de la réalité que possible.



**Figure 16 :** Séquence de Carr-Purcell-Gill-Meiboom, d'après D. Canet [2].

### 3.1.2 Exemples de séries de spectres



**Figure 17 :** Superposition des spectres obtenus par séquence d'inversion-récupération pour la zircone greffée à l'ASFP équilibrée avec RH = 60%. La liste des temps variables  $\tau$  est la suivante : [100 $\mu$ s / 200 $\mu$ s / 400 $\mu$ s / 800 $\mu$ s / 1600 $\mu$ s / 3200 $\mu$ s / 6,4ms / 12,8ms / 26,5ms / 51,2ms / 102,4ms / 204,8ms / 409,6ms / 819,2ms / 1,64s / 3,27s].

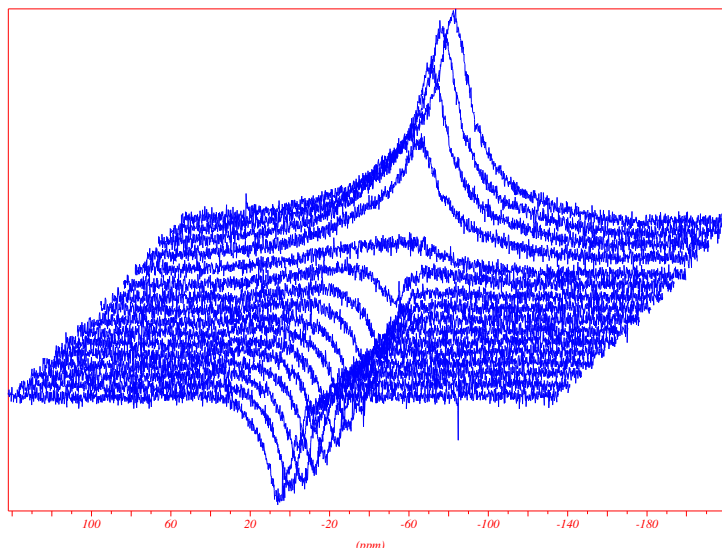
Dans une série du type de celle présentée sur la Figure 17, on remarque un pic fin qui s'inverse ce qui veut dire d'une part que la série de temps variables choisie est adaptée et d'autre part que le  $T_1$  mesuré dans ces conditions est bien celui du pic fin. Cette série correspond à un produit hydraté pour lequel le pic fin correspond au pic moyen de l'eau et des protons acides. La détermination du  $T_1$  a été faite de façon systématique à l'aide du logiciel WinNMR. Ce logiciel utilise en fait l'intensité maximale à une position donnée choisie par l'utilisateur. Il trace ensuite cette intensité en fonction du temps variable et modélise la courbe obtenue pour en extraire une valeur de  $T_1$ .

Dans le cas du produit anhydre, la situation est différente. En effet, nous avons vu que le pic fin ne correspondait pas aux protons acides mais à ceux du méthyle. En observant la série de spectres, présentée sur la Figure 18, nous remarquons d'abord que le pic le plus fin s'inverse bien. Le rapport signal sur bruit n'est pas très bon et il aurait été préférable d'accumuler le signal plus longtemps mais nous avons préféré conserver un ensemble de paramètres identiques pour toutes les mesures. Nous avons de plus choisi un temps mort de  $D2 + D3 = 10 \mu s$ . Ce temps mort peut entraîner la perte d'un signal très large qui a un  $T_2$  très court. Par ailleurs, une observation attentive du pied de pic révèle que le pic large, qui peut être confondu avec une déformation de ligne de base au premier abord, s'est en fait inversé bien plus tôt. Cette inversion entraîne une déformation du spectre qui intervient rapidement et remet en cause le traitement de ces données. En effet, le traitement effectué systématiquement sur WinNMR donne un  $T_1$  qui n'est ni celui des protons acides ni celui des protons des méthyles mais une sorte de moyenne entre les deux. Cette approche n'est donc pas valable dans ce cas. Il faut alors plutôt que d'utiliser une méthode qui s'appuie sur l'intensité à un déplacement chimique donné, choisir une méthode qui s'appuie sur un calcul d'aire et qui est beaucoup plus rigoureuse. Les mesures de temps de relaxation sur le produit anhydre et le post-traitement des données plus rigoureux ont été effectués au laboratoire par Dominique Petit<sup>xii</sup> à l'aide du logiciel Top-Spin qui permet de déterminer les  $T_1$  et les  $T_2$  en prenant les aires des pics et non plus l'intensité maximale.

---

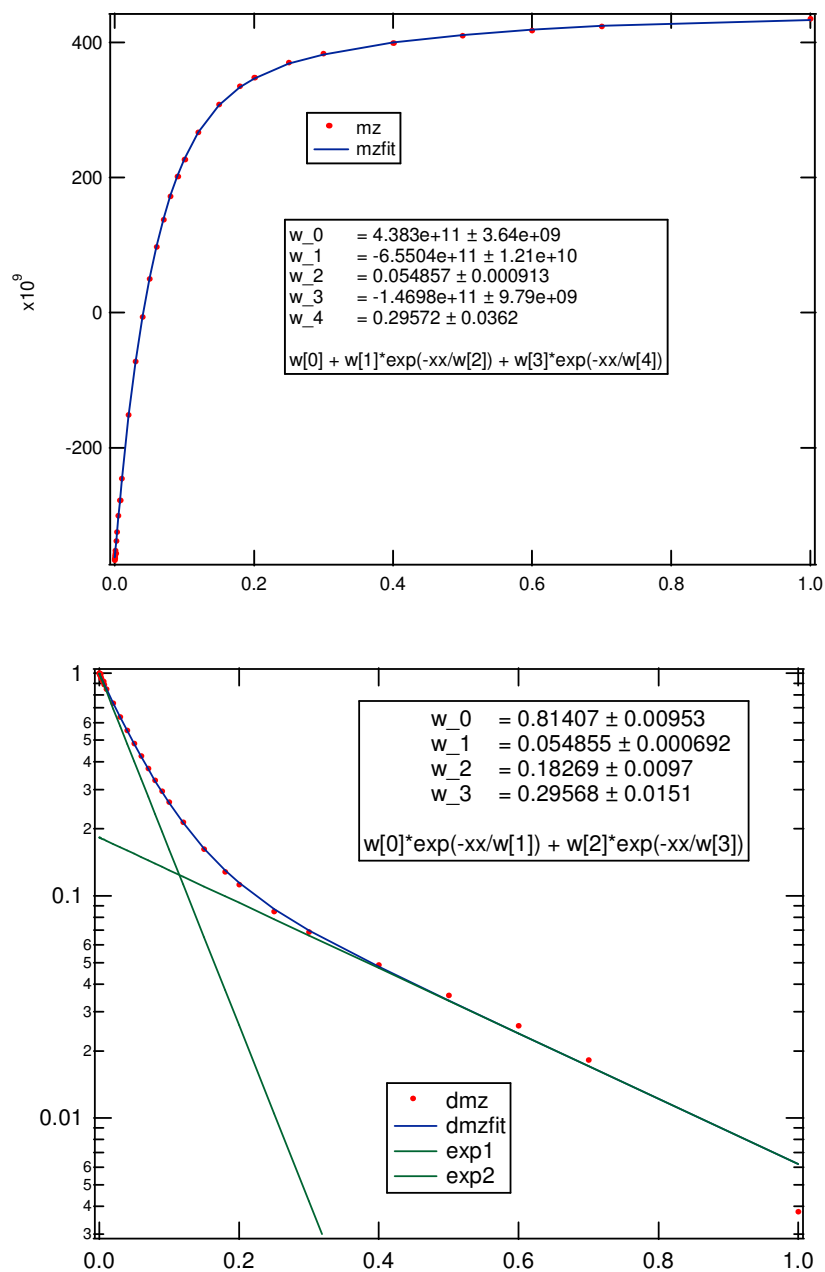
<sup>xii</sup> Groupe de Physique de l'Irrégularité.



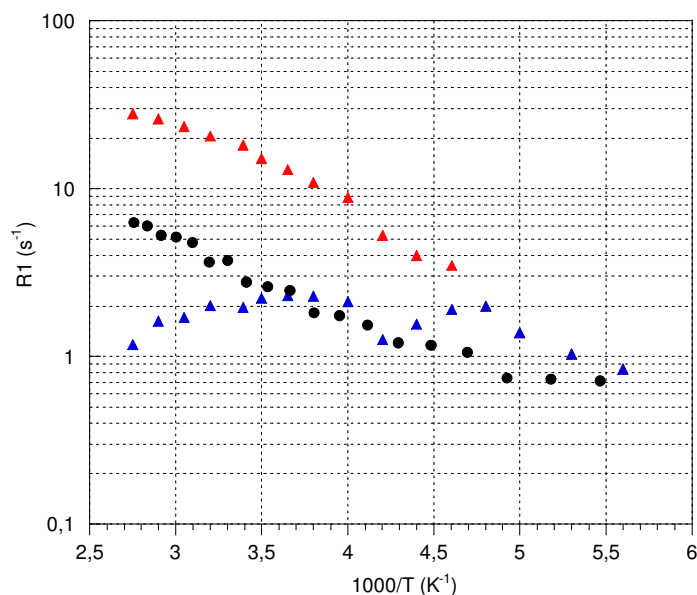


**Figure 18 :** Superposition des spectres obtenus par la séquence d'inversion-récupération pour la zircon greffée à l'ASFP anhydre. La liste des temps variables  $\tau$  est la suivante : [100 $\mu$ s / 200 $\mu$ s / 400 $\mu$ s / 800 $\mu$ s / 1600 $\mu$ s / 3200 $\mu$ s / 6,4ms / 12,8ms / 26,5ms / 51,2ms / 102,4ms / 204,8ms / 409,6ms / 819,2ms / 1,64s / 3,27s].

Enfin, une dernière source d'erreur est la modélisation de la courbe  $M(\tau)$  en fonction de  $\tau$ , qui peut sembler correcte avec une fonction mono exponentielle alors que si on trace la fonction  $\log (M(\tau)- M(0))$  on se rend compte qu'il faut deux droites et qu'il faut donc modéliser  $M(\tau)$  avec une bi exponentielle (Figure 19). La Figure 20 montre que la mesure de  $T_1$  prise sur une seule espèce (hauteur du pic sur la Figure 18) traduit la moyenne de deux espèces obtenues avec une bi-exponentielle (Figure 19).



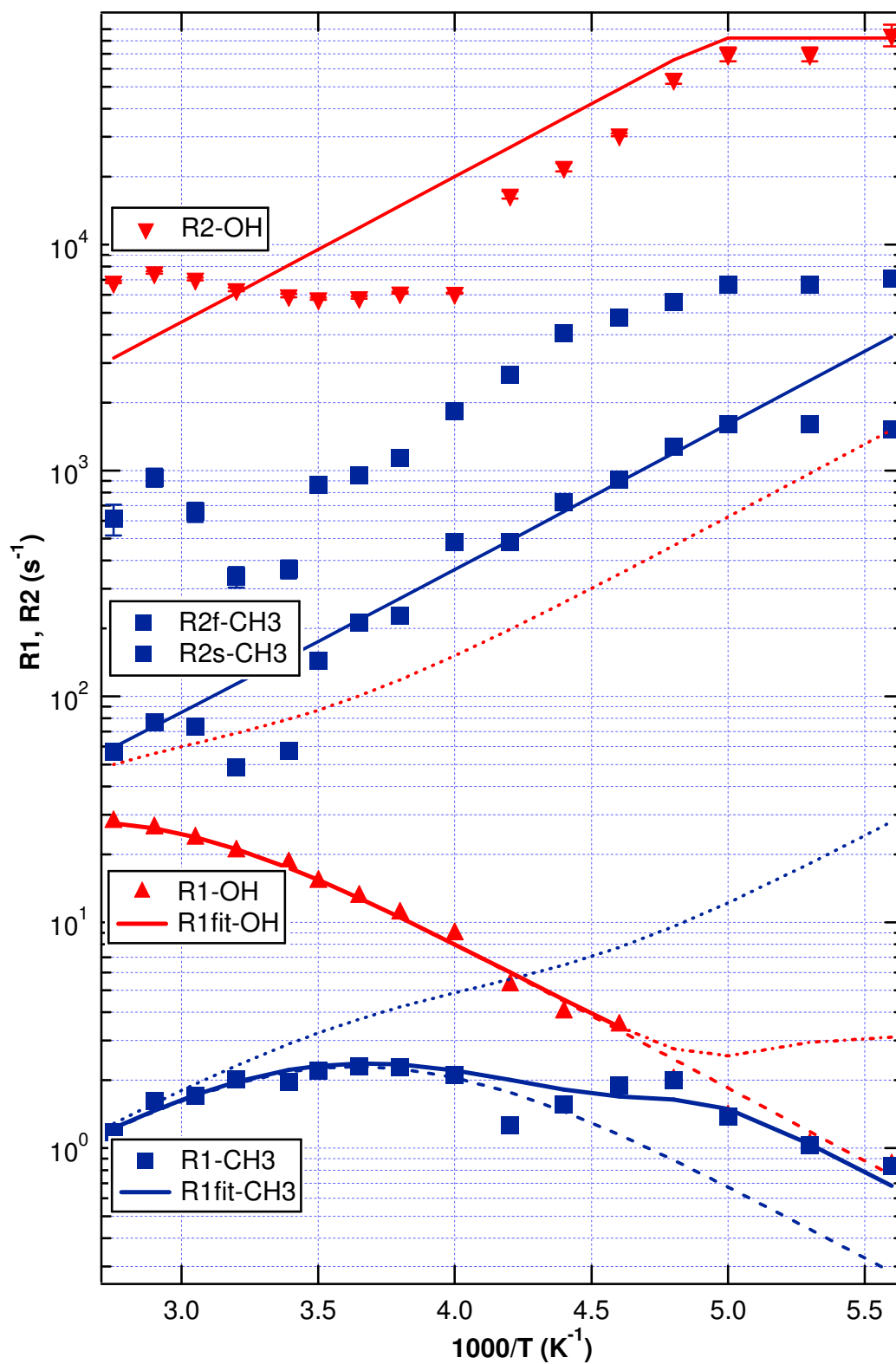
**Figure 19 :** Tracés des aimantations  $M_z$  ( $\tau$ ) en fonction du temps variable  $\tau$  selon que l'on fait un tracé direct (figure du dessus) ou bien que l'on soustrait la constante proportionnelle à l'aimantation à l'équilibre puis que l'on trace en échelle logarithmique.



**Figure 20 :** Tracé des temps de relaxation obtenus en modélisant avec une seule exponentielle (points expérimentaux sous forme de ronds) ou avec une bi-exponentielle conduisant à deux  $T_1$  distincts (points sous forme de triangles).

### 3.1.3 Temps de relaxation spin-réseau $T_1$ en fonction de la température

Les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  ont été mesurés sur la poudre anhydre de zircon greffée à l'ASFP en fonction de la température entre 173 K et 363 K. La température de l'échantillon est contrôlée sur la sonde et non pas directement sur l'échantillon. Une rétroaction entre une bombonne d'azote liquide et une résistance chauffante permet de parcourir une gamme de température entre 150 K et 360 K environ. Lorsque la sonde a atteint la température de consigne, il faut attendre une dizaine de minutes pour avoir l'équilibre thermique au sein de l'échantillon. La Figure 21 montre l'évolution des  $1/T_1$  et  $1/T_2$  en fonction de  $1000/T$ .



**Figure 21 :** Evolution des efficacités de relaxation  $R_1$  et  $R_2$  en fonction de la température.

Nous avons tout d'abord bien deux populations différentes qui ont des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  vraiment distincts. Les  $T_1$  et les  $T_2$  ont été attribués à des groupes de protons suivant des critères de proportions :

- Le  $T_1$  et le  $T_2$  les plus courts (donnant donc les efficacités de relaxation les plus fortes sur la Figure 21) sont associés à 85% du signal. Il ne peut donc s'agir que des temps associés aux protons acides ou échangeables. On notera les temps associés à ce groupe d'espèces :  $(T_{1,2})_{OH}$ .
- Le  $T_1$  et le  $T_2$  les plus longs correspondent à 15% du signal et sont donc attribués aux protons non-échangeables des méthyles des acétates résiduels. On notera les temps associés à ce groupe d'espèces :  $(T_{1,2})_{CH_3}$ .

Ces proportions sont en bon accord avec les résultats de la modélisation du spectre en rotation à l'angle magique (Figure 13).

Par ailleurs, une troisième contribution apparaît dans les temps de relaxation spin-spin qui représente une efficacité de relaxation moins importante. Cette contribution suit le comportement de celle des protons non-échangeable et peut provenir du fait que le système de spin est un système composé par les trois protons du groupe méthyle.

#### a) Etude des temps de relaxation spin-réseau $T_1$

Les évolutions des temps de relaxation avec la température ont d'abord été modélisées en se plaçant dans un modèle de BPP qui n'est rigoureusement vrai que dans un cas de rotation ou de saut entre deux puits. Il faut utiliser l'équation (25) présentée précédemment :

$$T_{1dd}^{-1} = \frac{2}{3} M_2 [J(\omega_0) + 4 J(2\omega_0)]$$

et la fonction densité spectrale associée à ce modèle est  $J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$  où le temps de corrélation

est thermiquement activé suivant une loi d'Arrhénius :  $\tau_c = \tau_0 \exp(E/RT)$ . La fréquence est ici fixe et vaut  $2,26 \cdot 10^9 \text{ rad.s}^{-1}$ . La simulation permet d'extraire les différentes paramètres :

- l'énergie d'activation  $E$  et le préfacteur  $\tau_0$  permettent de donner ensuite une valeur de  $\tau_c$  à toute température,
- le second moment  $M_2$  dont on extrait une distance minimale d'approche  $r_0$  via la formule (39) qui sera explicitée au paragraphe 3.4.2.

Les résultats de ce premier fit sont les suivants :

	$M_2 \text{ (rad.s}^{-1}\text{)}^2$	$r_0 \text{ (Å)}$	$E \text{ (kJ/mol)}$	$\tau_0 \text{ (s)}$	$\tau_c \text{ (s)}$
Echangeables -OH	$6,6.10^{10}$	1,25	12	$5,5.10^{-12}$	$8,85.10^{-10}$
Non-échangeables -CH <sub>3</sub>	$5,5.10^9$	1,9	12	$1,2.10^{-12}$	$1,95.10^{-10}$

**Tableau 2 :** Ensembles des paramètres obtenus par la modélisation des courbes de  $T_1$ .

Les temps de fluctuations  $\tau_c$  obtenus pour les deux types d'espèces ont des valeurs caractéristiques d'une rotation ( $10^{-10}$  s).

Le résultat de cette modélisation est représenté sur la Figure 21 sous forme de la courbe en pointillés larges. Si ces modélisations représentent bien les courbes à haute température, nous observons qu'à basse température cela ne convient plus du tout. Par ailleurs, nous pouvons constater que les  $T_1$  des deux espèces se rejoignent à basse température. En fait, à basse température, le mouvement va se ralentir et la partie flip-flop de l'interaction dipolaire va devenir active et transférer de l'aimantation sans transfert d'énergie au réseau entre les deux familles de protons. Cela entraîne une homogénéisation de l'ensemble du système de spins qui ne répond plus que comme s'il n'y avait qu'un seul type de protons et donc un unique  $T_1$  moyen. Il n'est donc pas possible de modéliser séparément ces temps de relaxation et il est nécessaire d'introduire un terme de couplage. Cette méthode est présentée dans la théorie de l'échange [25-26-27].

De plus, l'utilisation des paramètres issus du fit simple suivant le modèle BPP ne permettent pas d'accéder à une modélisation satisfaisante. Il faut alors utiliser une autre valeur d'énergie d'activation. Si l'énergie d'activation est laissée comme un paramètre libre alors la modélisation la fait tendre vers une valeur de 36 kJ/mol (alors que le modèle BPP nous conduisait à une valeur de 12 kJ/mol). La modélisation de l'évolution des largeurs de raies en fonction de la température peut permettre d'obtenir une valeur de l'énergie d'activation plus cohérente. La modélisation a été faite suivant l'équation présentée à la page 456 du livre d'A. Abragam [1] dans le cadre du chapitre X sur la théorie de la largeur de raie en présence d'un mouvement des spins. Cette équation s'écrit (en notant  $\delta\omega$  la largeur de raie et en prenant toujours un temps de corrélation thermiquement activé s'écrivant  $\tau_c$ ) :

$$\delta\omega^2 = \delta\omega_0'^2 + \delta\omega_0'^2 \tan^{-1}[\alpha(\delta\omega)\tau_c] \quad (33)$$

La valeur de l'énergie d'activation extraite de cette modélisation est de 36 kJ/mol ce qui correspond exactement à la valeur trouvée précédemment en modélisant les temps de relaxation

$T_1$  avec un terme de couplage. Nous reviendrons sur l'évolution des largeurs de raies ultérieurement (paragraphe 3.3) en discutant notamment du second moment et des informations sur les distances entre spins qu'on peut obtenir par cette voie.

Nous allons maintenant nous intéresser aux temps de relaxation spin-spin  $T_2$ .

#### b) Etude des temps de relaxation spin-spin $T_2$

Avec les valeurs extraites de la modélisation des  $T_1$  dans le modèle BPP, il est possible de tracer la courbe théorique attendue pour l'évolution des  $T_2$  puisque nous avons la valeur des  $M_2$ , des préfacteurs de la fonction de corrélation et de l'énergie d'activation. Nous rappelons la formule (26) présentée précédemment et permettant d'accéder à ce  $T_2$  dans le cadre du modèle de BPP :

$$T_{2dd}^{-1} = \frac{1}{6} M_2 [3 J(0) + 5 J(\omega_0) + 2 J(2\omega_0)]$$

Les modélisations obtenues sont représentées sur la Figure 21 en traits pointillés. Dans le modèle BPP (voir Figure 3), on s'attend d'ailleurs à ce qu'en régime rapide  $T_1 \approx T_2$  (régime de rétrécissement extrême). Il n'en est rien et on observe une différence de deux ordres de grandeur entre le  $T_2$  (BPP) et le  $T_2$  expérimental. Cette différence ne peut être due qu'aux fluctuations « basses fréquences » (ayant donc lieu aux temps longs) contenues dans le terme  $J(0)$  du  $T_2$  et qui n'affectent pas le  $T_1$ . Ces fluctuations basses fréquences peuvent venir d'un mouvement de translation ou de rotation complexe. Pour différencier ces deux mécanismes, il est donc intéressant d'étudier la dépendance en basse fréquence. Nous allons donc nous intéresser à la relaxométrie. Nous reviendrons par la suite sur les lignes pleines modélisant l'évolution des  $T_2$  sur la Figure 21 car elles représentent une modélisation effectuée à partir des résultats de la relaxométrie que nous allons discuter maintenant.

### 3.2 Mesures de relaxométrie

Ces mesures de relaxométrie et le traitement des données ont été effectués par Dominique Petit.

#### 3.2.1 Principe

La relaxométrie est une technique qui mesure l'efficacité du temps de relaxation spin-réseau  $1/T_1$  en fonction d'un champ magnétique variable assez bas, typiquement de la dizaine de kHz à quelques dizaines de MHz. Ces bas champs, associés à des fréquences de résonance du proton dans la gamme 10 kHz-40 MHz permettent d'étudier des phénomènes ayant des temps de corrélation dans la gamme 0,1ms -100 ms. Si on conjugue ces temps avec des coefficients de diffusion caractéristiques de molécules dans un liquide ( $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ), on obtient des distances caractéristiques de 20 à quelques centaines de nanomètres tandis que la spectroscopie classique à haut champ sonde des phénomènes à l'échelle moléculaire correspondant à des distances plus petites (voir Tableau 3).

Technique	Relaxométrie				Spectroscopie Haut Champ		
Pulsation	1 krad.s <sup>-1</sup>	10 krad.s <sup>-1</sup>	10 Mrad.s <sup>-1</sup>	40 Mrad.s <sup>-1</sup>	100 Mrad.s <sup>-1</sup>	400 Mrad.s <sup>-1</sup>	1 Grad.s <sup>-1</sup>
Temps	1 ms	0,1ms	1µs	0,5 µs	100 ns	50ns	10 ns
Distance	1 µm	300 nm	30 nm	20 nm	10nm	7nm	1 nm

**Tableau 3 :** Ordres de grandeurs des fréquences de résonances du proton dans les différents champs accessibles. Les ordres de grandeurs des temps de corrélation et des distances correspondantes, pour des protons liquides, des phénomènes sondés à de telles fréquences sont également indiqués.

L'un des intérêts de cette technique est alors de pouvoir étudier des phénomènes de surface par RMN au travers de la relaxation d'un liquide en interaction avec cette surface [28]. En effet, l'échange entre la couche surfacique du liquide et le volume est rapide devant le temps de corrélation des phénomènes sondés à bas champ (la diffusion du liquide à la surface) ce qui permet en sondant l'ensemble du liquide (surface et bulk) d'avoir une information sur la surface. Ceci permet aussi d'étudier la dynamique dans un solide poreux en saturant le milieu de liquide. De plus, l'intérêt de travailler à bas champ, est de pouvoir séparer la dynamique de surface de celle de bulk. En effet, comme on l'a déjà expliqué, l'efficacité de relaxation est proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation dipolaire induite par la diffusion des protons. Cela implique que l'évolution de cette efficacité de relaxation en fonction de la fréquence est très différente entre des phénomènes de bulk ou de surface à bas



champ. En basse dimension ou sur une surface, les sites explorés sont moins nombreux et on a une plus grande probabilité de revenir au point de départ. Il y a un effet mémoire et une fonction de corrélation de l'aimantation plus étendue avec des temps caractéristiques  $\tau_c$  plus grands. A haut champ, en revanche, les allures sont semblables.

La relaxométrie est donc une méthode de choix pour l'étude de dynamique de protons sur une surface solide.

Les appareils de relaxométrie fonctionnant avec des champs magnétiques plus faibles que la RMN classique, une des difficultés de la technique est la faible intensité de la réponse. De nombreuses techniques ont été mises en œuvre pour résoudre les problèmes physiques et électroniques de la RMN à bas champ magnétique. Une possibilité est la technique de RMN à champ magnétique  $B_0$  « cyclé », permettant des mesures à des champs correspondant à de très basses fréquences de Larmor sans perte de sensibilité [29].

L'acquisition se fait en trois phases :

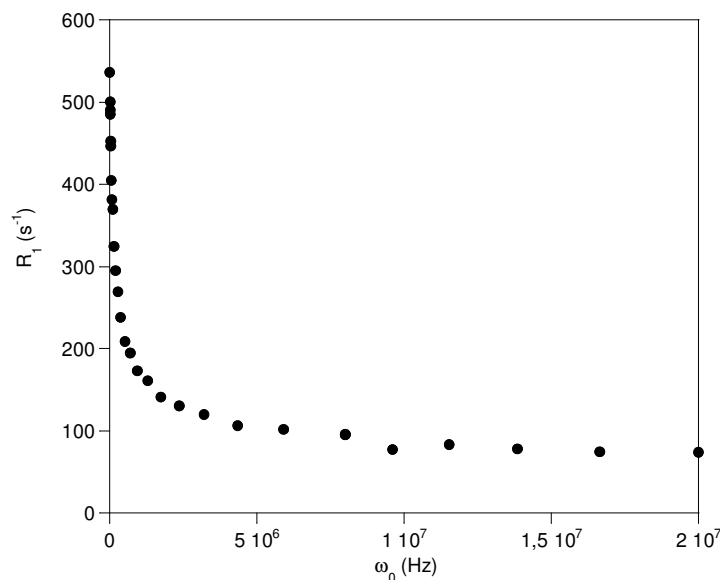
- une phase de polarisation : on applique le champ le plus haut possible fourni par l'appareil pendant une durée de l'ordre de  $5 T_1$ . Ceci correspond à la fréquence la plus élevée donc la plus sensible.
- une phase d'évolution : les spins subissent le bas champ pendant une durée  $\tau$ .
- une phase de détection : à champ compris entre le bas champ et le champ maximal.

Ceci nécessite des cycles de champ rapide (Fast Field Cycling = FFC) et le temps de commutation entre la polarisation et l'évolution doit être le plus court possible. Nos mesures ont été effectuées sur l'appareil Spin Master FFC 2000.

### 3.2.2 Mesure à température ambiante

L'expérience de relaxométrie sur le produit anhydre a été effectuée à température ambiante, c'est-à-dire à 25°C (Figure 22). Bien qu'il y ait deux populations de protons, nous allons nous intéresser uniquement au temps de relaxation  $T_1$  des protons échangeables.

L'échantillon a été placé dans un tube RMN de 10 mm de diamètre et déshydraté comme précédemment à 120 °C en étuve avant d'être scellé.



**Figure 22 :** Efficacité de relaxation  $R_1=1/T_1$  en fonction de la fréquence, obtenue par l'expérience de relaxométrie sur la poudre anhydre de zircone greffée à l'ASFP.

La courbe obtenue montre qu'il y a une dispersion de l'efficacité de relaxation en fonction du champ. Avec les  $\tau_c$  que nous avons calculés d'après les mesures de  $T_1$  ( $10^{-10}$  s), s'il n'y avait qu'un phénomène de rotation simple, cette efficacité de relaxation devrait être totalement indépendante du champ car insensible à la fréquence (c'est le cas de l'eau pure). Il y a donc forcément un mouvement de translation même dans le produit anhydre. De plus, cette courbe montre une divergence forte aux très basses fréquences, caractéristique d'un mouvement en basse dimensionnalité. Ceci peut s'expliquer qualitativement. L'efficacité de relaxation est liée à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation dipolaire induite par la diffusion des protons. Or cette fonction est liée à la probabilité de retour à la position initiale. Cette probabilité de retour est d'autant plus faible que les possibilités d'« échappement » sont grandes. Ainsi on comprend bien qu'en dimension 3, cette probabilité est faible alors qu'elle est plus forte si le système est confiné en dimension 2.

D'un point de vue plus quantitatif, la probabilité de retour va donc s'écrire pour des distances très inférieures à la longueur caractéristique de diffusion  $(4Dt)^{1/2}$  :

$$P(\vec{r}, t) \propto \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \approx \frac{1}{V_d} \quad (34)$$

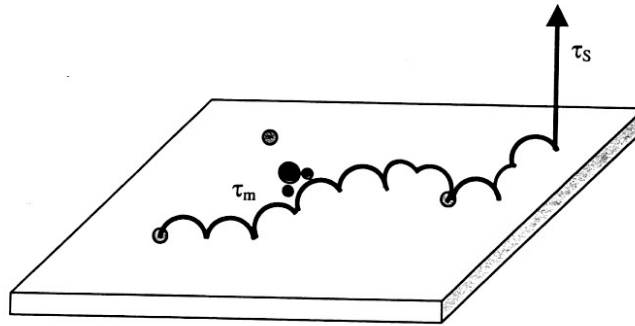
où  $D$  est le coefficient de diffusion des porteurs de spins,  $(4Dt)^{1/2}$  est alors homogène à une longueur et  $(4\pi Dt)^{d/2}$  à un volume exploré noté  $V_d$  c'est-à-dire à un volume en dimension 3

(d=3), à une surface en dimension 2 et à une longueur en dimension 1. Pour des temps longs, la fonction de corrélation va donc être associée à cette probabilité de retour et va donc s'écrire :

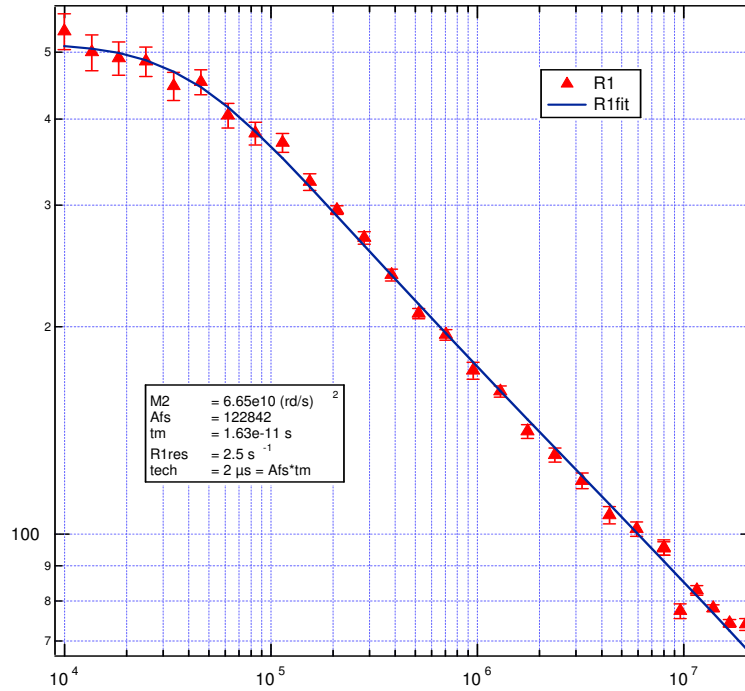
$$G(\tau) \propto \frac{1}{\tau^{d/2}} \quad (35)$$

Dans le cas de diffusion sur une surface, il faut que la fonction de corrélation suive une loi en  $1/t$  aux temps longs. Ceci est une première contrainte mais il y en a d'autres à respecter afin de bâtir la fonction de corrélation. En effet, dans le cas de diffusion sur une surface, il y a en fait deux temps à considérer [30], un temps qui sera noté  $\tau_m$  qui est le temps caractéristique des événements à l'échelle moléculaire et un temps noté  $\tau_s$  qui correspond au temps caractéristique « d'échappement » de la surface (voir Figure 23) avec  $\tau_s \gg \tau_m$ . S. Godefroy [30] a élaboré une fonction de corrélation correspondant à ce comportement qui s'écrit :

$$G(\tau) = \left( \frac{\tau_m \tau_s}{\tau_m - \tau_s} \right) \frac{1}{|\tau|} \left[ e^{-\frac{|\tau|}{\tau_s}} - e^{-\frac{|\tau|}{\tau_m}} \right] \quad (36)$$



**Figure 23 :** Représentation schématique de la diffusion translationnelle de protons sur une surface d'après S. Godefroy [30].



**Figure 24:** Efficacité de relaxation  $R_1=1/T_1$  en fonction de la fréquence, obtenue par l'expérience de relaxométrie sur la poudre anhydre de zircone greffée à l'ASFP. La seule différence avec la Figure 22 est que le tracé a été effectué ici en échelle logarithmique ce qui permet de mieux apprécier la pente. Le trait plein représente la modélisation.

Cependant, le comportement en haute fréquence de la densité spectrale associée à (36) suit un comportement logarithmique ( $-\ln(\omega\tau_m)$ ). Clairement les données expérimentales du profil de relaxation (Figure 24) suivent une loi de puissance en  $\omega^{-1/3}$  à haute fréquence ainsi l'approche de la probabilité de retour proportionnelle à l'inverse du volume exploré n'est pas suffisante. Ce type de comportement est rencontré dans les phénomènes de diffusion de surface où les particules explorent une distribution énergétique des potentiels sur leur trajectoire. Pour respecter les contraintes associées aux fonctions de corrélations précédemment citées et obtenir ce comportement haute fréquence nous utiliserons donc la fonction de corrélation :

$$G(\tau) = \left( \frac{\tau_m \tau_s}{\tau_m - \tau_s} \right) \frac{\left[ 1 + \left( \frac{|\tau|}{\tau_m} \right)^{1/3} \right]}{|\tau|} \left[ e^{-\frac{|\tau|}{\tau_s}} - e^{-\frac{|\tau|}{\tau_m}} \right] \quad (37)$$

La densité spectrale associée à cette fonction de corrélation est obtenue en effectuant une transformée de Fourier à l'aide du logiciel Mathematica. La modélisation du profil de relaxation de la Figure 24 est ensuite effectuée à l'aide de cette fonction densité spectrale et de

la valeur du second moment déterminé à partir de l'étude des  $1/T_1$  et  $1/T_2$  (la modélisation est en trait plein sur la Figure 24).

Cette modélisation permet d'accéder aux paramètres suivant à 25°C :  $\tau_m = 16,3$  ps et  $\tau_s = 2$   $\mu$ s.

Trois remarques importantes peuvent alors être faites :

a) Si l'on prend le temps caractéristique  $\tau_m = 16,3$  ps et la distance de saut d'un site Zr de surface à un autre de  $a = 4$  Å, on obtient un coefficient de diffusion  $D = a^2 / 2 \tau_m = 5.10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s.

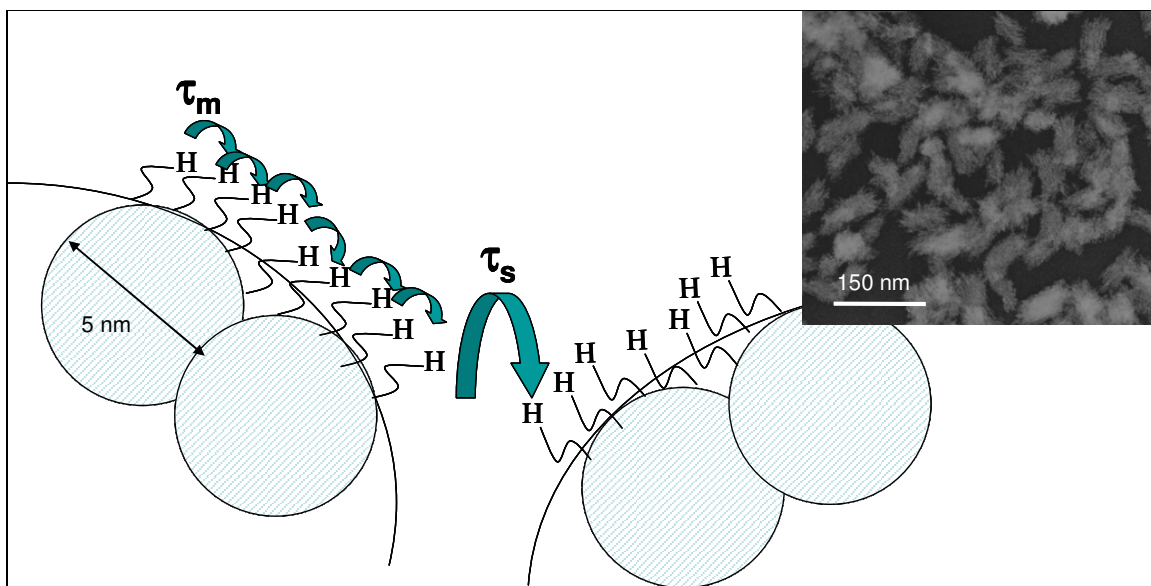
Si l'on prend maintenant la distance minimale d'approche attachée au second moment  $M_2$  déterminée lors de l'étude des  $T_1$  à haute fréquence (voir Tableau 2), on obtient une distance de saut de 1,2 Å soit  $D = 4.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s. Ces coefficients de diffusion sont proches de l'ordre de grandeur de ceux de l'eau liquide et nous ramènent à l'idée d'un mouvement au sein d'un système de liaisons hydrogène comme dans l'eau.

En utilisant le temps des fluctuations lentes  $\tau_s$  ou d'échappement rapporté au coefficient de diffusion, on obtient une distance caractéristique :  $\Lambda = \sqrt{2D\tau_s} = 40$  nm parcourue par les protons au cours de cette fluctuation. Il est tentant d'associer  $\tau_m$  aux sauts à la surface d'un grain ou agrégats cohérents de zircone tandis que  $\tau_s$  est associé à « l'échappement » par passage d'un grain à un autre (voir Figure 25).

b) Si l'on injecte la fonction  $J(\omega)$  ainsi obtenue à partir du modèle de la fonction de corrélation dans le calcul de  $T_2$  en utilisant le second moment  $M_2$  et l'énergie d'activation obtenues grâce au fit sur  $T_1$ , on voit que l'on reproduit la valeur de  $T_2$  et la simulation donnée par la courbe en trait plein sur la Figure 21.

La fluctuation lente décrite à ce moment serait donc celle associée à  $\tau_s$ , non pas un mouvement lent comme on l'aurait imaginé mais une perte définitive de cohérence par saut d'une particule à une autre (on passe d'une diffusion 2D sur la surface d'un agrégat à une diffusion 3D dans la poudre).

c) On rend compte d'un mouvement de diffusion des protons associé à une diffusion rapide en surface des grains et à un saut intergranulaire très lent.



**Figure 25 :** Représentation schématique de la diffusion translationnelle des protons dans notre système et microscopie électronique d'une poudre de zircon concentrée.

### 3.3 Formes de raies du composé anhydre

L'étude des formes de raies des spectres RMN, obtenus à 360 MHz, va nous permettre de confirmer la présence d'un mouvement surfacique. La forme de raie étudiée ici est celle des protons ayant le  $T_2$  le plus long c'est-à-dire des non échangeables. Cependant, le comportement de ces protons est fortement influencé par le mouvement des protons échangeables.

#### 3.3.1 Les différentes formes de raies RMN

Il est souvent difficile d'évaluer la forme exacte d'une raie lorsqu'on s'éloigne du centre d'absorption. En effet, la forme est faussée car on effectue la transformée de Fourier d'une fonction tronquée à cause du temps mort entre impulsion et acquisition. Pour modéliser les raies RMN, il est alors plus simple de modéliser les FID, c'est-à-dire la décroissance de l'aimantation en fonction du temps. Une FID s'écrit comme le produit de trois termes : une fonction temporelle notée  $F(t)$ , qui est une fonction réelle si le spectre est symétrique et deux termes complexes rendant compte du déphasage et de l'écart à la résonance.

$$FID = F(t) \cdot e^{i\Delta\omega t} \cdot e^{i\varphi}$$

En se plaçant à la résonance et en phase, la FID devient purement réelle et peut être modélisée par la fonction temporelle  $F(t)$ , qui est une fonction traduisant la décroissance de

l'aimantation. Dans les autres cas, soit on est suffisamment proche de la résonance pour pouvoir négliger l'écart, soit il faut avoir suffisamment de points pour pouvoir fitter sur plusieurs paramètres.

Les formes les plus courantes permettant de modéliser les FID sont :

- l'exponentielle décroissante :  $M(t) = M_0 \exp - \frac{t}{\tau}$  qui donne une raie de forme Lorentzienne par transformée de Fourier.

- la loi gaussienne  $M(t) = M_0 \exp - \frac{t^2}{\Delta^2}$  est obtenue pour le réseau rigide. Cependant, cette forme est très utilisée en pratique même si elle n'est qu'une approximation car elle a un second moment directement lié à la largeur à mi hauteur de la raie (FWHM).

Bien que ces deux modèles soient les plus courants, il peut être nécessaire d'introduire d'autres modèles. Notamment dans l'hypothèse d'un système de spins dilués, pour un mouvement de diffusion confiné dans un espace de dimension D. Ce modèle a été développé par J.-P. Korb *et al.* [31]. Il a calculé la fonction de corrélation dipolaire et le rétrécissement par le mouvement pour des systèmes de spins sur une surface de dimensions finies. Pour de tels mouvements anisotropes, il reste une partie dipolaire résiduelle statique où les termes flip-flop sont négligeables. Ce système de spin est alors dit « dilué ». Pour de tels systèmes de spins distribués sur une surface, on obtient la loi de comportement de l'aimantation :

$$M(t) = M_0 \exp(-\alpha t^{2/3}).$$

Des modèles analogues de relaxation non exponentielle ont été proposés par A. Damyanovich *et al.* [32] pour expliquer la relaxation dans une phase basse température CsHSO<sub>4</sub> avec un ordre pseudo-vitreux. Ils ont associé ce comportement à une loi :

$$M(t) \propto M_0 \exp\left(-t^{\alpha}/T_1\right)$$

où  $\alpha$  oscille entre 0,5 et 0,66 (c'est-à-dire 2/3 justement !). Ils ont attribué ce comportement « d'exponentielle allongée » (stretched exponential) à l'hétérogénéité des sites que l'on peut trouver dans une phase amorphe. En fait, les deux modèles sont proches. Damyanovich voit des protons statistiquement dispersés sur des sites différents et J.-P. Korb voit un proton dynamique explorant des sites différents.

Nous avons donc testé ces différents modèles (Lorentzienne, Gaussienne et modèle de spins dilués en dimension 2) sur les FID obtenues sur le produit anhydre à différentes températures.

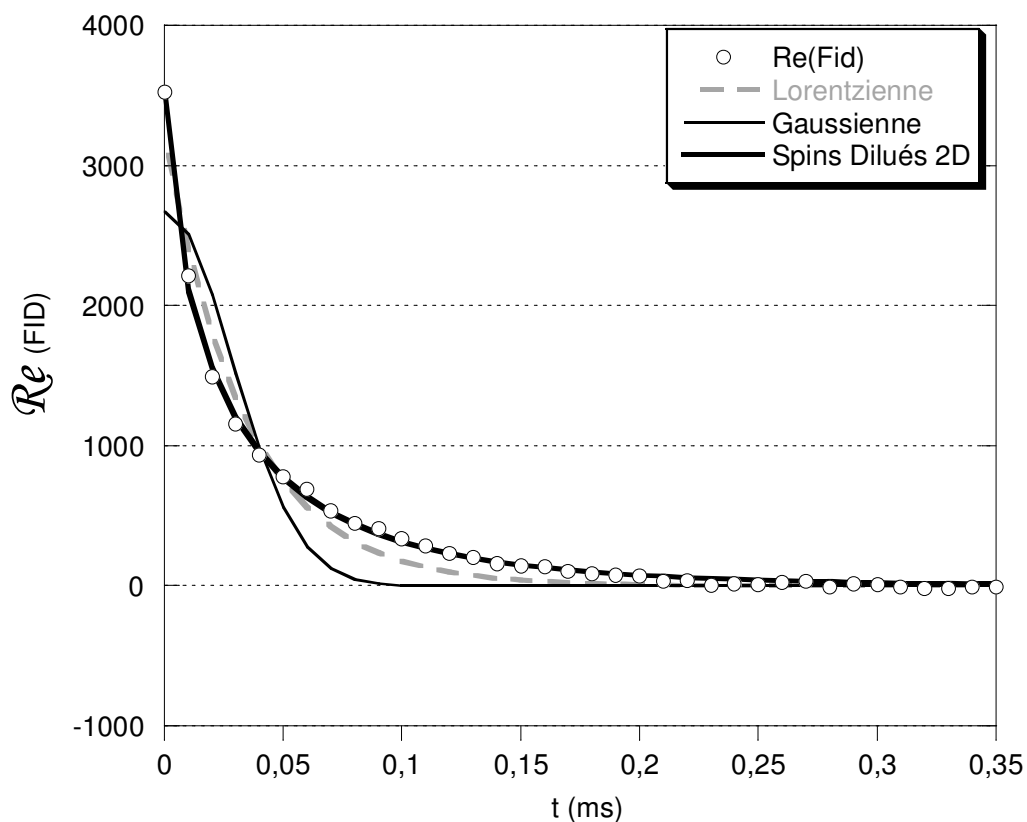
### 3.3.2 Modélisation des FID en fonction de la température

Les FID ont été enregistrées avec une largeur spectrale  $SW = 100$  kHz. Cela correspond à un « Dwell Time »,  $DW = 5$   $\mu$ s. Or le nombre de points est de 4k. L'acquisition va donc durer un temps  $AQ = 0,02$  s. Nous enregistrons donc 4096 points entre 0 et 0,02 s qui correspondent à la somme de la partie réelle et imaginaire. Ces paramètres ont été utilisés systématiquement. Il aurait pu être intéressant d'augmenter le nombre de points pour avoir de meilleure modélisation de la FID. L'échelle des temps est en fait décalée. En effet, il y a un temps mort ( $D_2 + D_3 = 10$   $\mu$ s) obligatoire dû à l'électronique. Ici, l'origine des temps est prise à 0 mais en fait le temps de départ est  $t_0 = 10$   $\mu$ s. Pendant ce temps mort, l'aimantation a forcément diminué de l'ordre de  $\exp(-t_0/T_2^*)$  donc l'ordonnée du premier point ne correspond pas à l'aimantation maximale. Cependant ce décalage ne change en rien la modélisation aux temps longs de la FID bien qu'elle puisse fortement affecter celle d'un spectre large par perte des données aux temps courts qui sont alors les plus importantes. Les paramètres d'acquisition du spectromètre n'avaient pas été réglés pour se placer à la résonance et d'un déphasage nul. Cependant nous ne sommes pas très éloignés de la résonance et de la phase nulle car les FID ont pu être modélisées directement avec une fonction exponentielle décroissante sans introduire de termes angulaires. La FID a été modélisée sur le logiciel KaleidaGraph. Pour chaque température, nous avons essayé les trois modèles présentés ci-dessus.

Les spectres ont été enregistrés tous les 10 K entre 183 K et 353K. Il a été très difficile de diminuer davantage la température avec notre système de contrôle de la température. Nous avons pu descendre une seule fois jusqu'à 120 K pour observer un réseau rigide. Trois comportements apparaissent selon la température :

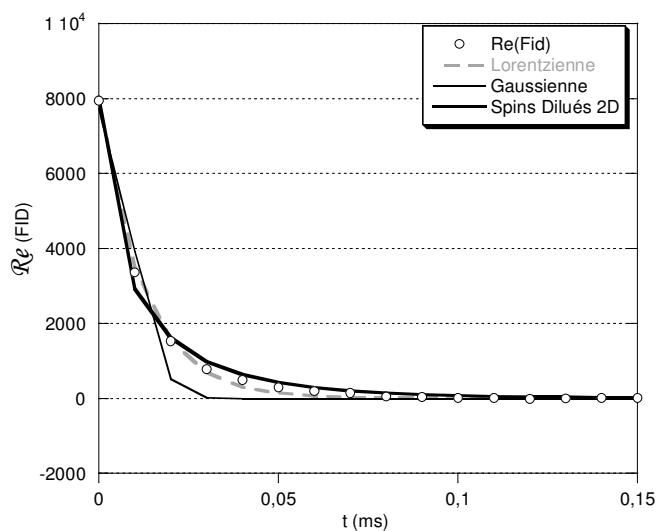
- à haute température, entre 353 K et 263 K : le modèle le plus approprié est sans ambiguïté le modèle des spins dilués en basse dimensionnalité ( $M(t) = M_0 \exp(-\alpha t^{2/3})$ ). La Figure 26 montre un exemple typique de cette modélisation.





**Figure 26 :** Modélisation de la FID obtenue sur la zircone greffée à l'ASFP anhydre enregistrée à 353 K. Les ronds représentent les points expérimentaux et les différentes lignes sont les résultats des modélisations. Les mêmes conventions seront toujours prises.

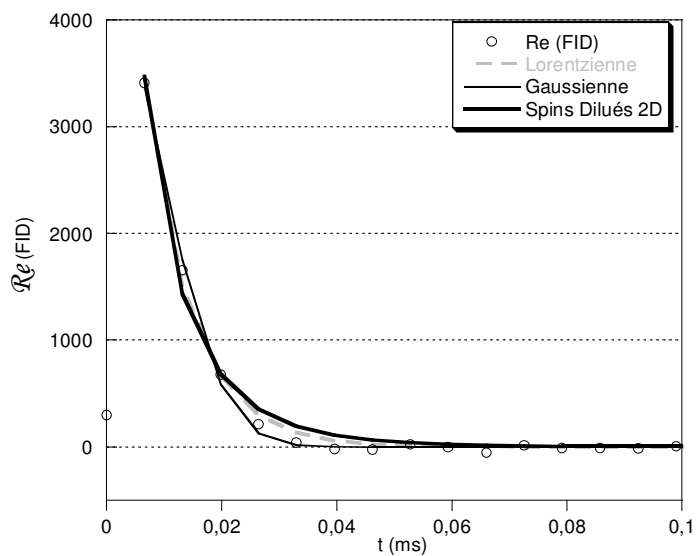
- à basse température, entre 253 K et 183 K : dans cette gamme de températures, il est très difficile de conclure. Aucun modèle n'est parfaitement approprié. Les modèles les plus proches sont la Lorentzienne et le modèle de spins dilués en dimension 2 sans qu'il soit possible de choisir entre les deux. La Figure 27 en montre un exemple typique.



**Figure 27 :** Modélisation de la FID obtenue sur la zircone greffée à l'ASFP anhydre enregistrée à 183 K.

- entre 183 K et 130 K nous n'avons pas enregistré les spectres. Nous ne pouvons donc pas conclure.

- à très basse température, à 120-130 K : cette fois ci le modèle approprié est la gaussienne (Figure 28). Le premier point de la FID n'a pas été pris en compte dans la modélisation car il semble aberrant. On a un comportement de réseau rigide.

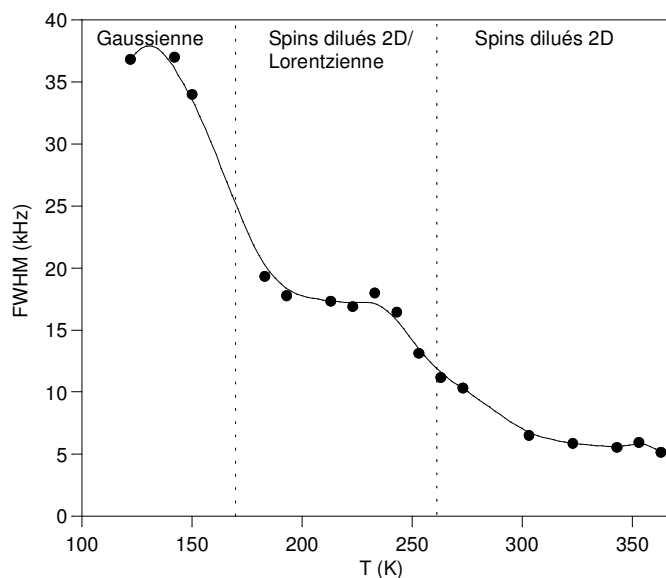


**Figure 28 :** Modélisation de la FID obtenue sur la zircone greffée à l'ASFP anhydre enregistrée à 123 K.

Les changements en température de la forme de raie ont donc permis de confirmer la présence d'un mouvement. Ce mouvement est forcément de basse dimensionnalité car les interactions dipolaires ne sont pas moyennées à zéro. Le comportement en  $\exp(-\alpha t^{2/3})$  des FID montre clairement que les spins sont distribués sur une surface. Comme la FID ne semble pas présenter de composantes avec des comportements en temps différents, l'ensemble des spins subit cette interaction dipolaire résiduelle. Ainsi le mouvement lui-même doit être de dimension 2 à des températures comprises entre  $-10^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ . Cependant, à des températures plus basses il y a un changement de comportement puisque le modèle de spins dilués en dimension 2 ne fonctionne plus aussi bien. Nous pouvons essayer d'expliquer cette évolution de la forme de raie en fonction de la température mais il est plus simple de coupler cette évolution à celle des largeurs de raies.

### 3.4 Largeurs de raies

#### 3.4.1 Evolution en température



**Figure 29 :** Largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie la plus fine mesurée sur les spectres. Les modèles utilisés pour simuler les FID ont été rappelés pour chaque zone de températures.

La largeur à mi-hauteur augmente lorsque la température diminue. Cette augmentation se fait en deux temps.

A haute température, le couplage dipolaire ne va pas être moyenné à 0 car le système est anisotrope (dimension 2). Cependant le mouvement moyenne quand même une partie du

dipolaire. Il ne reste alors dans le couplage dipolaire que les termes  $I_z I_z$ . Le couplage résiduel statique se comporte alors comme un système dit « de spins dilués » dans lequel on peut négliger les termes de Flip-Flop dans l'interaction dipolaire (voir chapitre IV du livre d'A. Abragam « dipolar line width in a rigid lattice » [1]). L'affaiblissement de l'interaction dipolaire due au mouvement entraîne donc un comportement dit de « spins dilués ». Nous pouvons donc nous placer dans l'hypothèse d'un système de spins dilués et le mouvement se faisant à la surface des particules, il est normal d'obtenir un mouvement en basse dimensionnalité entraînant l'affinement des raies de RMN et leur donnant une forme modélisable par  $M(t) = M_0 \exp(-\alpha t^{2/3})$ .

Lorsque la température diminue, le mouvement va forcément se ralentir. La partie Flip-Flop de l'interaction dipolaire entre protons mobile et fixe dans un premier temps puis entre les protons mobiles redevient active. Le flip-flop va alors transférer de l'aimantation sans participation énergétique du réseau. Cela va donc homogénéiser l'ensemble des spins et on ne peut plus conserver cette hypothèse de spins dilués. Il y aura alors un régime de transition d'une raie rétrécie par le mouvement en basse dimensionnalité (spins dilués 2D) vers une raie qui devient gaussienne à très basse température, lorsque le système est dominé par la partie statique des interactions et qu'on a atteint le réseau rigide sans mouvements. La transition d'un régime à l'autre donne une courbe qui a normalement qu'un seul saut (modèle de BPP [7]. Cette notion est également développée par Abragam [1], dans le chapitre X, p 456). Dans notre cas, il y a deux sauts. Le premier saut aurait pu correspondre à l'arrêt de la rotation des groupements méthyles des acétates de surface, mais il se trouve à une température bien haute. Nous verrons dans l'étude des largeurs de raies obtenues pour le produit hydraté que ce comportement disparaît. On trouve un comportement finalement assez classique de diminution de la largeur de raie en deux étapes liée à l'apparition d'un premier type de mouvement comme une rotation le long d'un axe qui moyenne partiellement les interactions. C'est le cas du benzène solide décrit par Andrew et Eades [33] rapporté dans le livre de R. K. Harris [4].

Le régime intermédiaire doit prendre en compte la présence d'un mouvement dans la théorie de la largeur de raie. Cette notion, développée dans le Chapitre X de l'Abragam [1], est complexe.

A très basse température (120 K), étant donné que la raie devient gaussienne, il est possible d'extraire de cette raie, un second moment.

### 3.4.2 Seconds moments

L'intérêt de déterminer un second moment est qu'il est relié à des distances entre noyaux en interaction dipolaire par une relation simple.

On appelle moment d'ordre  $n$  d'une raie réelle dont la partie réelle est donnée par  $S(\omega)$ , l'intégrale :

$$M_n = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_c)^n S(\omega) d\omega \quad (38)$$

où  $\omega_c$  est le centre de la raie (on ne considère ici que des raies symétriques, mais on peut généraliser). Dans le cas d'une raie purement gaussienne, le second moment  $M_2$  est directement relié à sa largeur à mi-hauteur notée FWHM (Full Width at Half Maximum) par :

$$M_2 = \left( \frac{\text{FWHM}}{2\sqrt{2\ln 2}} \right)^2 \quad (39)$$

A très basse température, lorsque la largeur de raie a atteint un palier en fonction de la température et que les raies sont devenues gaussiennes, la largeur de raie ne provient alors que de l'interaction dipolaire  $^1\text{H}-^1\text{H}$  et de l'anisotropie du déplacement chimique.

Dans le modèle du réseau rigide, on ne considérant que des interactions dipolaires et en considérant que la partie angulaire est moyennée (poudre), les seconds moments vont s'écrire :

- Second moment homonucléaire : entre deux protons

$$M_2(\text{hom o}) = \frac{9}{20} \left( \gamma_H^2 \hbar \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (40)$$

où  $\gamma_H$  et  $I_H$  sont le rapport gyromagnétique et le spin nucléaire du proton,  $r_{jk}$  les distances entre protons.

- Second moment hétéronucléaire : entres spins  $\frac{1}{2}$

$$M_2(\text{hétéro}) = \frac{1}{5} \left( \gamma_A \gamma_X \hbar \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (41)$$

où  $\gamma_A$  et  $\gamma_X$  sont les rapports gyromagnétiques des noyaux A et X. Si les deux contributions, homonucléaire et hétéronucléaire sont présentes dans le système, le second moment sera la somme des deux contributions.

Dans notre système, nous avons évidemment une interaction dipolaire homonucléaire entre protons. Mais il y a également une interaction hétéronucléaire entre les protons et les noyaux de spins  $\frac{1}{2}$   $^{31}\text{P}$  et  $^{19}\text{F}$ . Même si elle n'est pas négligeable, on peut considérer que l'effet de la contribution hétéronucléaire est faible (10-15 % du total) et considérer une distribution homogène des protons sur une surface plane, le terme spatial dans l'expression du second moment peut alors s'écrire [19] :

$$\sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} = \frac{4,7}{a^6} \quad (42)$$

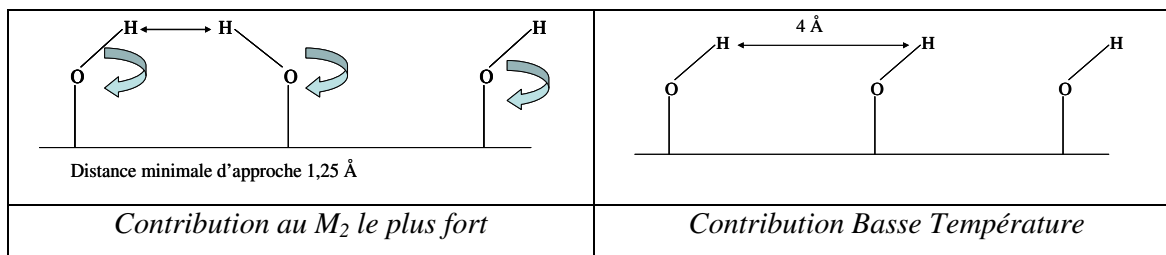
A 120 K, la largeur de la raie gaussienne obtenue est de 37 kHz et le second moment de  $1,6.10^9 \text{ (rad.s}^{-1}\text{)}^2$ . L'ordre de grandeur des distances entre protons calculé à partir des équations (40 et 42) est alors de  $4 \text{ Å}^{\text{xiii}}$ . Or la distance entre zirconiums voisins à la surface d'une nanoparticule de zircone monoclinique de 5 nm est de  $3,6 \text{ Å}$  en faisant l'approximation d'une zircone cubique et d'une surface (111). La valeur obtenue pour la distance entre protons n'est donc pas aberrante.

*Finalement, nous avons mis en évidence deux seconds moments différents :*

*-l'un est issu de la largeur de raie lorsque le réseau rigide est atteint. Il vaut  $1,6.10^9 \text{ (rad.s}^{-1}\text{)}^2$  et correspond à des distances entre protons de  $4 \text{ Å}$ . Dans le réseau rigide (raie gaussienne), les distances sont fixes puisque par définition il n'y a plus de mouvements et il est tout à fait logique de trouver des distances entre protons proches des distances entre zirconium de surface.*

*-l'autre est issu du fit des  $T_1$  dans un modèle de rotation (voir 3.1.3). Il vaut  $6,6.10^{10} \text{ (rad.s}^{-1}\text{)}^2$  et est associé à une distance de  $1,25 \text{ Å}$  qui est cette fois-ci une distance minimale d'approche entre les protons en mouvements.*

*Ces deux seconds moments ne sont pas en désaccord. Celui des  $T_1$  traduit l'effet le plus fort quand deux protons sont en coïncidence et qu'ils se rapprochent au cours de leur mouvement (maximum d'énergie), l'autre traduit la position statique à plus basse énergie où les protons sont « ordonnés » (voir Figure 30).*



**Figure 30 :** Représentation schématique des protons en mouvements (à haute température) ou en réseau rigide (basse température).

<sup>xiii</sup>  $\gamma(^1\text{H}) = 26,75.10^7 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$  et  $\hbar = 1,0545.10^{-34} \text{ J.s}$

### 3.5 Conclusion

L'étude des spectres RMN obtenus en température sur la zircon greffée à l'ASFP anhydre (formes et largeurs de raies) ainsi que celle des temps de relaxation spin-réseau à haute fréquence puis à bas champ nous ont permis de mettre en évidence :

- la présence de protons échangeables
- la présence d'un mouvement de protons
- la nature translationnelle de ce mouvement et
- le confinement en dimension 2 de ce mouvement avec une limitation pour le passage d'un grain à un autre.

Ainsi, même dans un produit complètement sec, les protons acides continuent à s'échanger entre eux. Ils présentent un comportement caractéristique d'un mouvement de translation sur une surface.

Nous allons donc maintenant analyser l'influence de la teneur en eau sur ces propriétés.

## 4 Interactions entre les protons acides et les protons de l'eau

Dans cette partie, les mesures ont été effectuées sur la poudre de zircon greffée à l'ASFP hydratée. Pour comprendre les interactions entre les protons acides et ceux de l'eau, différentes teneurs en eau ont été étudiées depuis le produit anhydre jusqu'au produit complètement saturé en eau.

Nous avons choisi d'étudier des points pertinents en fonction des résultats obtenus à partir de l'isotherme d'adsorption de l'eau sur cette poudre (voir chapitre 1, paragraphe 3.2.2). Les humidités relatives choisies sont donc les suivantes :

- 22 % : correspondant à l'adsorption d'une monocouche
- 47% : adsorption de plusieurs couches
- 75% : remplissage de la porosité
- 87% : porosité remplie d'eau.

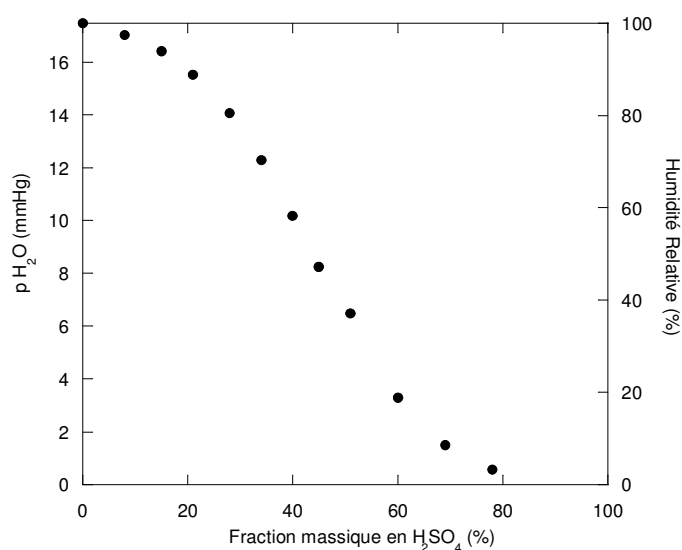
Pour obtenir les teneurs en eau désirées, il faut équilibrer la poudre avec une atmosphère d'humidité relative contrôlée.

#### 4.1 Contrôle de l'humidité relative

Le contrôle de l'humidité relative est obtenu en les équilibrant avec des pressions de vapeur d'eau variables.

$$RH(\%) = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}} \quad (43)$$

L'humidité relative est définie par le rapport entre la pression partielle en eau et la pression de vapeur saturante qu'on aurait à la même température en équilibre avec de l'eau pure (équation 43). En allant de l'eau pure à des concentrations fortes en acide sulfurique, on peut ainsi parcourir toute la gamme des humidités relatives (voir Figure 31 obtenue à partir des données tabulées [34]).



**Figure 31 :** Humidité relative et pression de vapeur au dessus d'une solution aqueuse d'acide sulfurique en fonction de la fraction massique en acide sulfurique dans la solution [34].

Le même échantillon est utilisé pour l'ensemble des mesures. La poudre est placée dans un rotor de RMN préalablement taré. Cette poudre est d'abord déshydratée dans ce rotor pendant une nuit à 120°C, ce qui permet de connaître la masse de poudre sèche et de calculer ensuite la prise de masse de l'échantillon après chaque équilibrage. L'échantillon et la solution d'acide sulfurique sont mis dans un dessiccateur dont la pression va être diminuée à température ambiante jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante, c'est-à-dire jusqu'à ébullition de la solution. Le système est laissé sous cette pression réduite et à température ambiante pendant 48 heures afin que la vapeur d'eau puisse diffuser (voir détermination des coefficients de diffusion) et donc que l'équilibre s'établisse. La valeur de cette humidité est



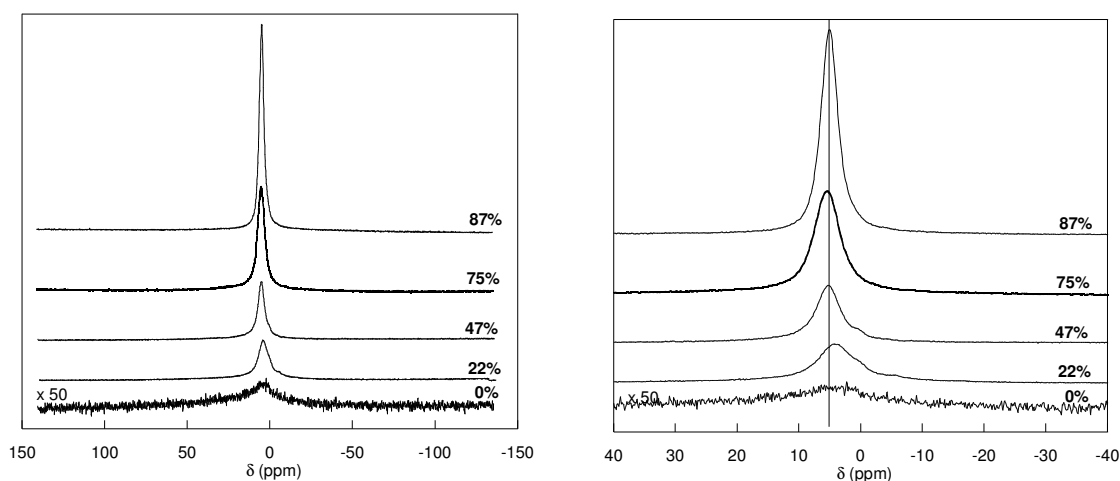
contrôlée directement dans le dessiccateur avec un hygromètre. En sortie de dessiccateur, le rotor est bouché immédiatement puis pesé ce qui permet de mesurer l'augmentation de masse avec l'humidité relative. Pour chacune de ces humidités, nous avons calculé le nombre de molécules d'eau introduites dans le système par rapport aux prises de masse (Tableau 4). Ce nombre de molécules d'eau est donné dans le Tableau 4 par rapport au phosphore. Rappelons que la masse molaire du produit sec déterminée par ATG est de 149,5 g/mol et que nous avons estimé qu'il y a presque autant de phosphore greffé que de zirconium en surface des nanoparticules (en fait le rapport est  $P/Zr_{\text{surface}} \approx 70\%$ ).

Humidité Relative (%)	Prise de Masse (mg/mg)	n (H <sub>2</sub> O) / n (P) (mol/mol)
0	0	0
22	0,032	1,8
47	0,047	2,7
75	0,084	4,8
87	0,120	6,9

**Tableau 4 :** Nombre de protons de l'eau pour différentes humidités relatives.

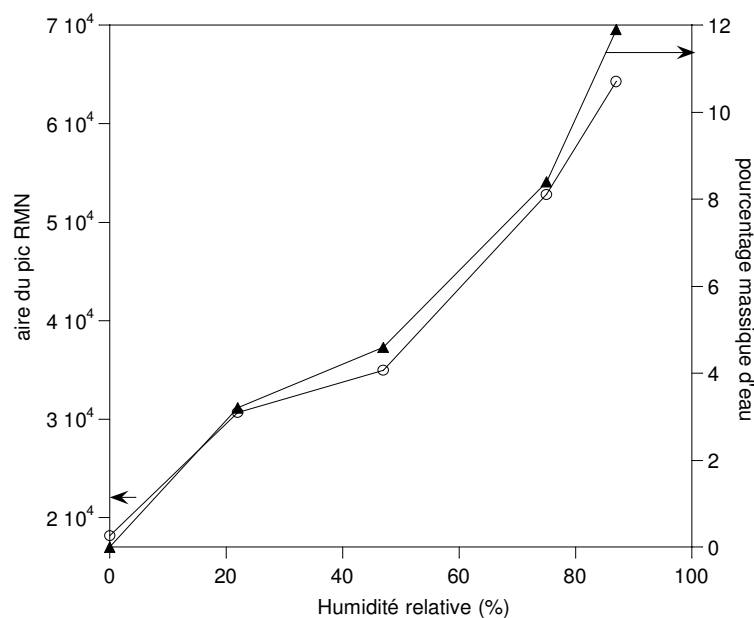
La prise de masse ainsi déterminée va maintenant être mise en relation avec l'aire du pic RMN correspondant.

#### 4.2 Dosage de protons



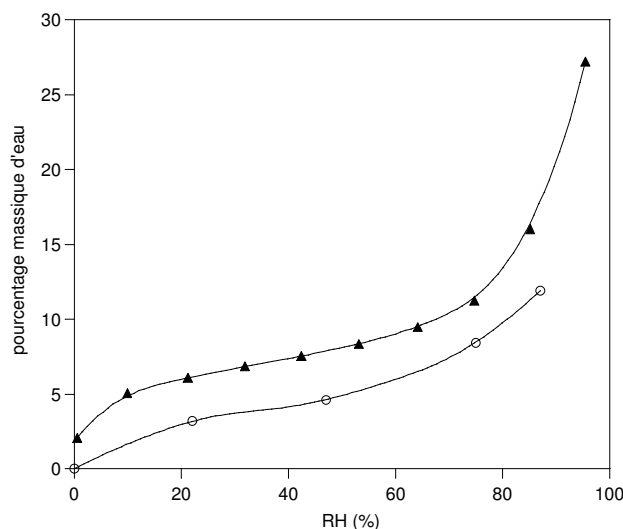
**Figure 32 :** Spectres RMN <sup>1</sup>H de la zircone greffée à l'ASFP à température ambiante pour les différentes humidités relatives.

La Figure 32 présente les spectres RMN  $^1\text{H}$  en statique à 293 K de la zircone greffée par l'ASFP, équilibrée avec différentes humidités relatives. Nous pouvons remarquer que quelle que soit la teneur en eau, il y a toujours un pic fin principal ce qui avait été déjà mis en évidence pour la poudre équilibrée avec une humidité relative de 60% (paragraphe 2.1). L'intensité de ce pic RMN augmente avec le taux d'humidité ce qui veut dire que le pic rend bien compte aussi des protons de l'eau. Nous avons donc tracé en fonction de l'humidité relative d'une part l'aire du pic RMN et d'autre part le pourcentage massique en eau déterminé par pesée du rotor (Figure 33). L'intensité du signal évolue comme la teneur en eau déterminée par les variations de masse du rotor.



**Figure 33 :** Aire du pic RMN et pourcentage massique d'eau en fonction de l'humidité relative.

Nous pouvons tout d'abord constater que la variation de l'aire du pic RMN et la prise de masse d'eau dans l'échantillon sont en excellent accord. Cependant, si on compare la prise de masse de la poudre dans le rotor RMN et l'isotherme d'adsorption, nous avons des valeurs différentes (Figure 34).



**Figure 34 :** Comparaison entre l'isotherme d'adsorption présentée au chapitre 1 (▲) et la prise de masse mesurée sur la poudre dans le rotor RMN (○).

Deux hypothèses sont possibles pour expliquer qu'en équilibrant avec une même humidité relative, la poudre dans le rotor RMN gagne un pourcentage massique d'eau inférieur à celui déterminé lors de la mesure d'isotherme d'adsorption.

La première hypothèse est que l'équilibre n'est pas atteint dans le rotor RMN lorsqu'on le bouche et qu'on le pèse. Cependant cette hypothèse est peu probable étant donnée la courbe de prise de masse de cette poudre (présentée au chapitre 1 paragraphe 3.2.3). En effet, cette courbe montre que l'équilibre est atteint en une dizaine d'heures. Comme le rotor RMN est équilibré en 48 heures, l'équilibre est probablement atteint.

La deuxième hypothèse est qu'il y a eu une variation des paramètres physiques jouant sur la quantité d'eau qu'il est possible d'adsorber sur la surface d'une poudre puis d'introduire dans les pores : à savoir la surface spécifique et le taux de porosité de la poudre. La poudre utilisée lors de la mesure d'isotherme d'adsorption est une poudre qui a été simplement séchée à 120°C dans une étuve pendant une nuit en fin de synthèse. En revanche, la poudre utilisée dans le rotor RMN a subi plusieurs séchages puis la rotation à l'angle magique à 15 kHz. Cette rotation a pour effet de presser la poudre le long des parois du rotor, effet très visible lorsqu'on ouvre le rotor puisque l'on observe un trou cylindrique au milieu de l'échantillon. L'intérêt est que la diffusion se fera mieux dans la poudre puisque l'épaisseur de poudre à traverser sera moindre et la tortuosité sera également moins importante. En revanche, l'effet indésirable est la diminution de la surface spécifique et de la fraction poreuse due au séchage et au pressage. D. Carrière avait mis en évidence à l'aide de mesures d'adsorption d'azote cette influence du

séchage et du pressage sur la surface spécifique et sur la porosité des poudres de zircone. La surface spécifique est très sensible à sa préparation.

Cependant les deux courbes de prises de masse montrent une même évolution.

Enfin, l'aire du pic RMN va nous permettre de déterminer le nombre de protons dans le produit sec. En effet, cette aire est directement proportionnelle au nombre de protons dans le système. Or pour les produits hydratés on connaît le nombre de protons venant de l'eau par pesée du rotor. Nous allons utiliser deux points particuliers de la Figure 33 :

- produit sec : Aire du pic RMN = 18200 (unités arbitraires). Ce produit a une masse de 136,8 mg ce qui correspond à  $9,95 \cdot 10^{-4}$  mol de produit sec ou de zirconium en se basant sur la formule entérinée par l'ATG :  $\text{ZrO}_{1,9}(\text{PO}_3\text{HCF}_2\text{SO}_3\text{H})_{0,10}(\text{CH}_3\text{COO})_{0,05}(\text{PO}_4\text{H}_2)_{0,045}$  qui donne une masse molaire de 149,5 g/mol.
- RH = 75% : Aire du pic RMN = 52880, Pourcentage massique d'eau = 8,37 %. L'aire d'un pic de produit hydraté va s'écrire comme la somme de deux contributions : une contribution proportionnelle au nombre de protons de l'eau et une contribution des autres protons du produit qui sont aussi présents dans le produit sec. Cette dernière contribution est donc égale à l'aire du pic du produit sec.

Le nombre de moles d'eau  $n$  dans ce produit vérifie :  $0,0837 = \frac{18n}{18n + 0,1368}$ .

Il y a  $n = 6,4 \cdot 10^{-4}$  moles d'eau et donc  $1,28 \cdot 10^{-3}$  moles de protons venant de l'eau.

L'aire du pic RMN étant directement proportionnelle au nombre de spins dans le produit et donc au nombre de protons, on peut écrire la relation suivante en notant  $x$ , le nombre de

protons du produit sec :  $\frac{18200}{52880} = \frac{x}{x + 0,0128}$

On obtient alors  $x = 6,6 \cdot 10^{-4}$  mol de protons dans le produit sec.

Cette valeur doit être rapprochée du nombre de protons calculé à partir des résultats de l'ATG. Nous avons  $9,95 \cdot 10^{-4}$  mol de produit sec. Le rapport H/Zr estimé par RMN est donc de 0,66 alors que l'ATG nous indiquait un rapport de 0,44 moles de protons par mole de zirconium.

La RMN détecte donc davantage de protons que le nombre attendu d'après l'ATG. Cette différence, qui est donc de 0,22 mol de protons par zirconium peut provenir de différentes sources:

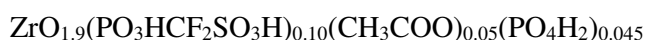
- les éventuels groupements -OH de surface que nous avons dû négliger dans l'ATG
- les protons contenus dans le rotor qui contribuent d'un signal parasite

- les protons provenant d'eau résiduelle. Mais le chauffage à 120 °C pendant une nuit doit normalement assurer une déshydratation complète du produit (voir ATG).

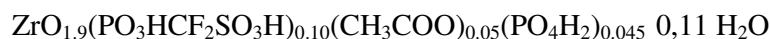
La première hypothèse est sans doute la meilleure. En effet, on peut revenir maintenant sur deux difficultés que nous avons dans l'exploitation des résultats précédents :

- l'ATG avait négligé les fonctions Zr-OH que nous avons subodoré dans la discussion des surfaces de zircone.
- La RMN (en rotation à l'angle magique et l'étude des T<sub>2</sub>) ont donné une proportion de méthyles de 15-20% au lieu de 30% en ATG.

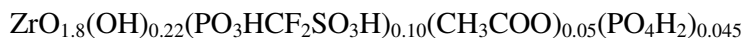
Sur la base de la formule du produit sec obtenue par ATG :



le pourcentage des protons CH<sub>3</sub> est de 34%. Mais si l'on inclut maintenant 0,22 H supplémentaires sous forme d'eau de constitution, cela donne :



que l'on peut probablement réécrire :



On obtient alors une différence minime pour ce qui est de l'ATG mais la proportion de protons des CH<sub>3</sub> devient 22%, beaucoup plus en accord avec les résultats de la RMN MAS et des fits sur les contributions aux T<sub>2</sub>.

Cette pesée RMN permet donc d'affiner les résultats d'ATG.

Comme pour le produit sec, l'étude des formes et largeurs de raies doit permettre de caractériser le mouvement des protons et donc d'apprécier qualitativement l'influence de l'eau sur ces mouvements.

## 4.3 Formes et largeurs de raies

### 4.3.1 Formes de raies

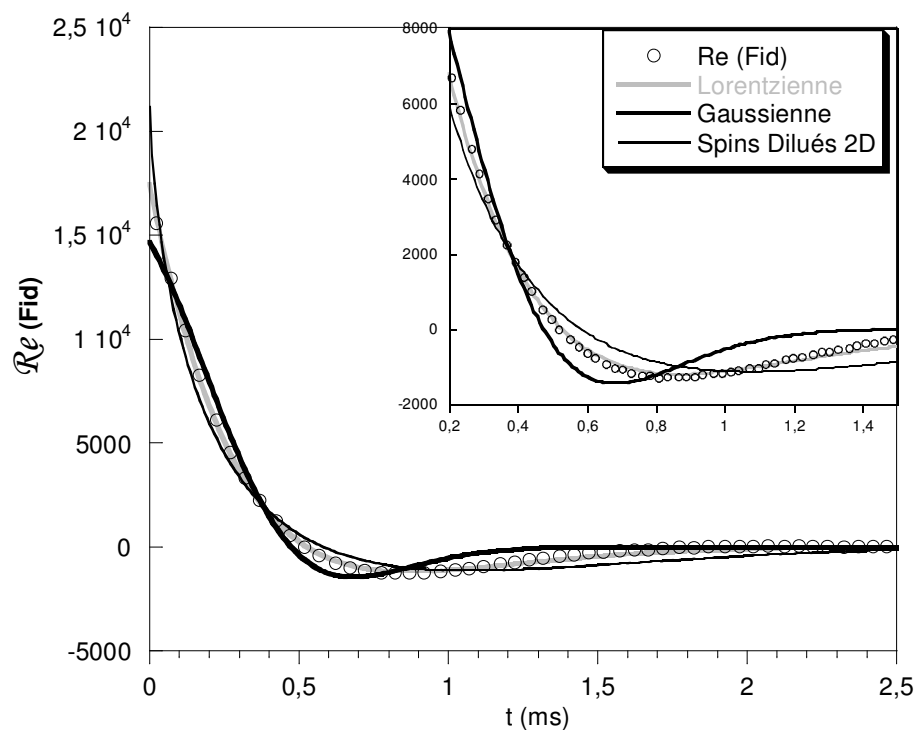
Les raies ont été modélisées en suivant la même méthode que pour le produit anhydre. Pour chaque humidité, les spectres obtenus à la température la plus basse (en général 173 ou 183 K), à la température ambiante (293 K) et à la température la plus haute (363 K) ont été modélisés.

Une humidité relative supplémentaire a été étudiée pour les formes de raies qui a été notée ~ 100 %. En fait, pour avoir ce produit complètement saturé en eau, de l'eau liquide a été rajoutée directement dans l'échantillon jusqu'à obtention d'une pâte. On parlera de produit « saturé en eau ».

T \ RH	0 %	47 %	75 %	87 %	~ 100 %
Basse (173-183 K)	2D / L ?	2D	2D	2D	L
Ambiante (293 K)	2D / L ?	2D	2D / L ?	2D / L ?	L
Haute (353-363 K)	2D	2D	2D / L ?	2D / L ?	L

**Tableau 5 :** Formes de raies la plus adaptée pour modéliser les FID en fonction de la température et de l'humidité relative. Le modèle de spins dilués en dimension 2 a été noté « 2D » et la lorentzienne « L ».

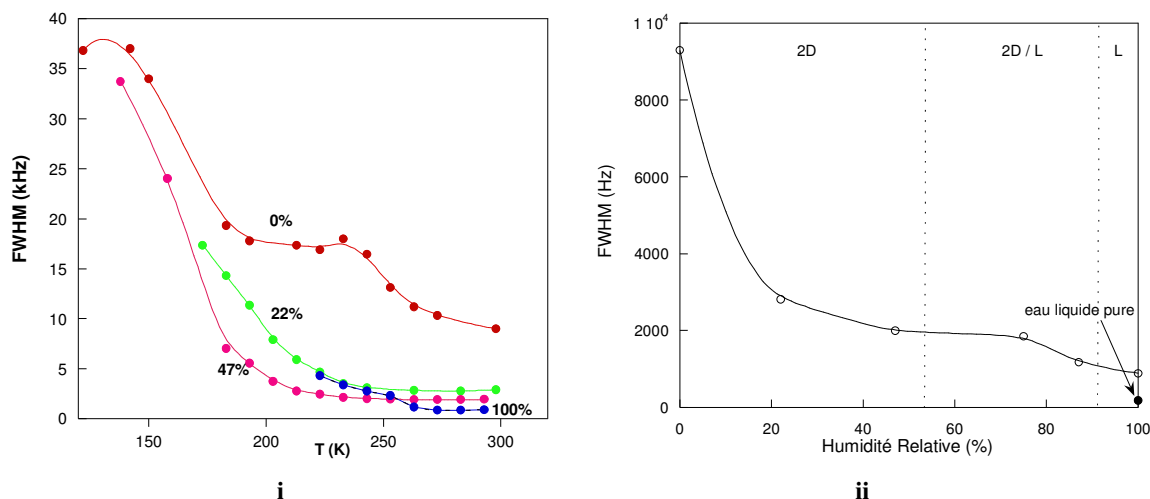
- Le produit hydraté avec une humidité relative de 47% présente un comportement de spins dilués en dimension 2 quelque soit la température. En fait, pour une telle teneur en eau, il n'y a que de l'eau adsorbée en surface et pas d'eau libre (voir l'analyse de la thermoporométrie dans le chapitre 1, paragraphe 3.2.2). Il est donc logique que ce produit présente un mouvement en dimension 2.
- Pour les humidités relatives 75 et 87%, le comportement de basse dimensionnalité est conservé à basse température mais à température ambiante et à haute température, la modélisation n'est satisfaisante avec aucun de ces modèles, les plus proches étant la lorentzienne et le modèle de spins dilués 2D. Pour ces teneurs en eau, il y a de l'eau libre qui commence à remplir les pores. Il est donc possible qu'il y ait également un mouvement en dimension 3.
- Enfin pour le produit saturé en eau, la FID peut toujours être modélisée par une lorentzienne (Figure 35). Le mouvement est donc dominé par le mouvement 3D et la majorité des protons participe à un mouvement de type liquide.



**Figure 35 :** Modélisation de la partie réelle de la FID de la poudre de zircone greffée à l'ASFP saturée en eau à  $T = 293\text{K}$ .

*En conclusion, l'évolution des formes de raie est assez logique. Le mouvement est confiné à la surface de la zircone tant qu'il n'y a que de l'eau adsorbée. Dans ce cas il donne lieu à un comportement de spins dilués en dimension 2. Dès que de l'eau libre apparaît dans le volume de la porosité des grains, le système gagne un degré de liberté donnant lieu à un mouvement en dimension 3 supplémentaire. Ce mouvement devient prépondérant dans le produit complètement saturé en eau. On observe alors un comportement liquide avec des raies lorentziennes. Cependant, il s'agit d'un liquide confiné car la largeur de raie est bien supérieure à de l'eau libre.*

## 4.3.2 Largeurs de raie



**Figure 36 :** **i)** Largeur à mi hauteur (FWHM) des spectres RMN  $^1\text{H}$  de la zircone greffée à l'ASFP en fonction de la température pour différents teneurs en eau. **ii)** FWHM des spectres pour les différentes humidités relatives à  $T = 293\text{K}$ .

La Figure 36 i) présente l'évolution des largeurs à mi-hauteur du pic fin principal en fonction de la température pour des températures inférieures à la température ambiante. Le réseau de courbes correspond aux différentes teneurs en eau.

Nous pouvons d'abord constater que l'ajout d'eau dans l'échantillon, que ce soit de l'eau adsorbée ( $\text{RH}=22\%-47\%$ ), de l'eau libre dans les pores ( $75-87\%$ ) ou de l'eau saturant l'ensemble du produit ( $\sim 100\%$ ), entraîne toujours un affinement des raies RMN, ce qui semble indiquer qu'il y ait un mouvement d'autant plus important que la quantité d'eau dans le produit augmente.

Les échantillons équilibrés avec des humidités relatives de 22 à 87 % présentent tous le même type de comportement avec un élargissement des raies lorsque la température diminue. Cet élargissement a lieu en une seule étape à la différence du comportement observé pour le produit anhydre. Par ailleurs, ces produits (sauf celui équilibré à 22%) ont des spectres de largeurs voisines<sup>xiv</sup>, ce qui est bien visible sur la Figure 36 ii).

Pour le produit saturé en eau, les raies sont plus fines à température ambiante mais elles s'élargissent plus rapidement, dès 260K. L'évolution des largeurs de raie en fonction de la teneur en eau à température fixée à 293 K est donnée sur la Figure 36. Le point porté à une humidité relative de 100% correspond au produit saturé en eau. Le spectre de l'eau pure a été

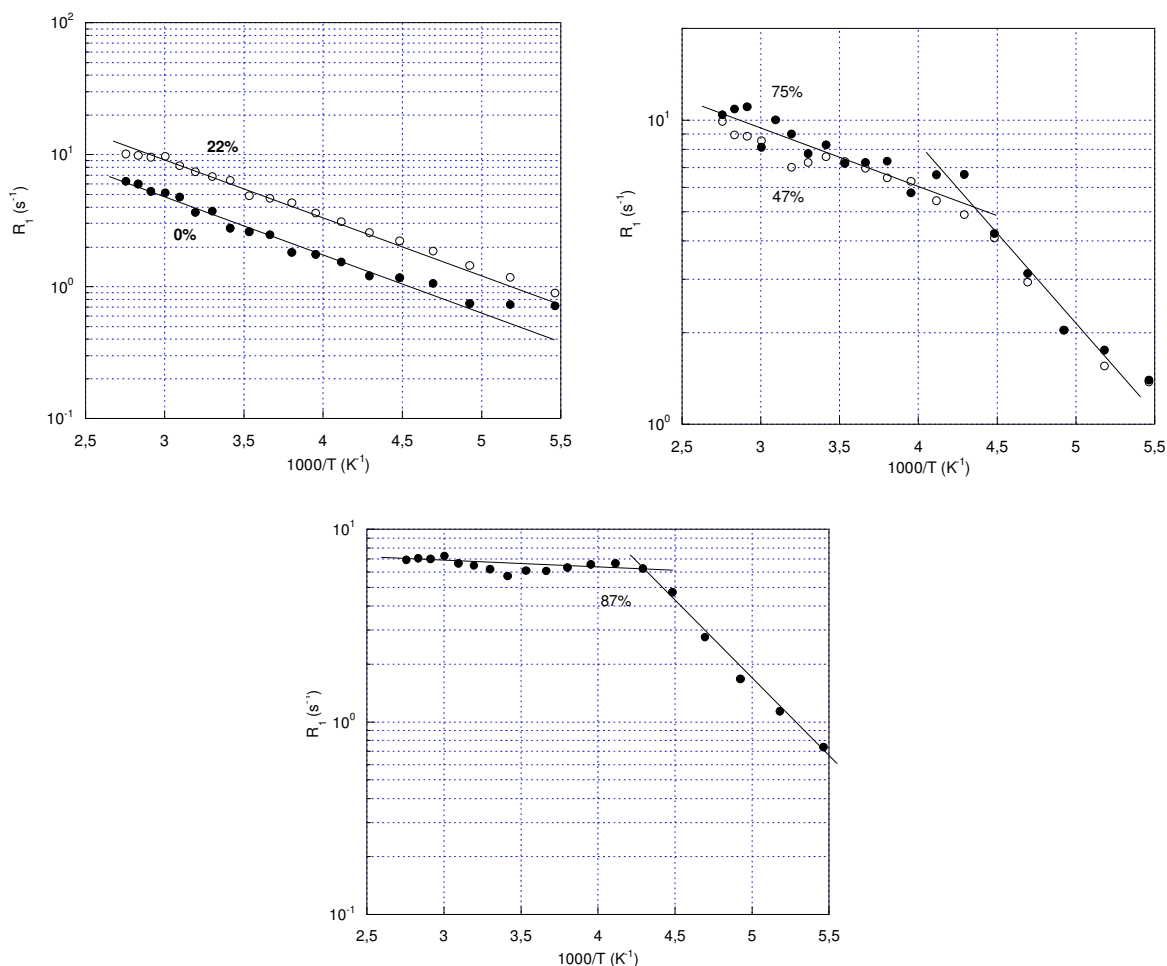
<sup>xiv</sup> C'est pourquoi sur la Figure 36i), seule l'évolution du produit équilibré à  $\text{RH}=47\%$  a été représentée pour des questions de clarté.



enregistré dans les mêmes conditions que ceux de la poudre c'est-à-dire dans un rotor de la sonde MAS Bruker. Ce spectre donne une raie fine de largeur à mi-hauteur 180 Hz, valeur qui a été reportée sur la Figure 36 ii). Le produit saturé en eau présente une largeur à mi-hauteur de 800 Hz, plus large que celle de l'eau liquide pure mais affinée par rapport à celle des autres poudres hydratées.

#### **4.4 Temps de relaxation spin-réseau**

Les mesures de temps de relaxation spin-réseau en statique ont été faites à l'aide de la séquence inversion-récupération. Les séquences utilisées comportent 16 expériences dont les temps variables d'évolution  $\tau$  vont de 100  $\mu$ s à 3 s. Pour chaque mesure de temps de relaxation, les 16 spectres sont superposés afin de vérifier qu'il y a bien eu retournement du pic fin principal et que la gamme de temps variable est adéquate pour le temps de relaxation de ce pic. Nous avons ensuite utilisé la fonction relaxation du logiciel WinNMR. Cette fonction permet d'obtenir l'intensité de chaque pic en fonction du temps variable  $\tau$ . Cette intensité est repérée par « peak- picking » c'est-à-dire qu'il relève l'intensité du maximum du pic et non son aire. Il faut ensuite modéliser cette évolution de l'aimantation en fonction du temps variable pour obtenir le temps de relaxation  $T_1$ . Nous n'avons considéré qu'un seul temps de relaxation  $T_1$ . Or, comme il y a deux groupes de protons, il devrait y avoir deux temps de relaxation différents. De plus, le repérage du pic ne nous assure pas que l'intensité relevée ne prend pas en compte une partie de l'aimantation due aux protons non échangeables puisque les pics ne sont pas distincts. Il y a donc une erreur possible sur les valeurs numériques de ces temps de relaxation. Cependant, comme nous sommes assurés que le pic des protons échangeables s'était bien retourné à chaque mesure et que les protons échangeables représentent au moins 80% des protons même dans le produit sec, les temps de relaxation mesurés ici sont bien ceux des protons échangeables. Nous n'avons pas mesuré les temps de relaxation des protons non échangeables, leur pic n'étant pas très visible et la rotation à l'angle magique difficile en température.

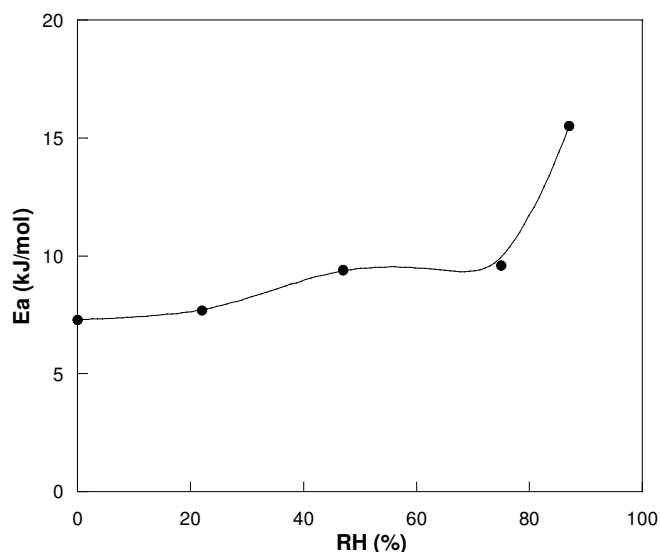


**Figure 37 :** Evolution du temps de relaxation en fonction de la température de la zircon greffée à l'ASFP à différents taux d'humidité : 0%, 22%, 47%, 75% et 87%.

Les mesures de temps de relaxation ont été réalisées pour la poudre de zircon greffée à l'ASFP à température variable et avec une teneur en eau variable. La Figure 37 présente l'évolution des temps de relaxation en fonction de la température. Afin de pouvoir évaluer des énergies d'activation, le logarithme népérien de ce temps de relaxation  $T_1$  a été tracé en fonction de  $1000/T$ . Deux types de comportements se dégagent :

- Dans le cas du produit faiblement hydraté (équilibré à RH=22%), un seul régime est observé, le comportement est linéaire sur l'ensemble de la gamme de températures explorée. Etant donné la faible quantité d'eau présente dans l'échantillon, on peut ne considérer dans ce cas qu'un mouvement d'échange et de diffusion surfacique. Cela étant, les spectres ont été analysés en considérant une relaxation monoexponentielle, ce qui n'est pas correct on l'a vu précédemment car la contribution des  $CH_3$  est importante dans ce cas.

- Dans les trois autres cas, on observe deux régimes : à basse température (partie droite de la courbe), il y a un régime activé, dont la pente augmente fortement dans le cas du produit le plus hydraté (équilibré à  $RH = 87\%$ ). A plus haute température (partie gauche de la courbe), il y a un deuxième régime, quasiment indépendant de la température. Le changement de régime s'effectue vers 240 K et doit correspondre à un changement d'état qui peut être la solidification de l'eau de porosité. Cette eau étant confinée dans des pores, elle gèle à une température inférieure à  $0^{\circ}\text{C}$  (voir expérience de thermoporométrie du chapitre 1). Si on applique l'équation de Kelvin reliant la taille des pores dans lesquels l'eau est confinée et la température de solidification de l'eau, on trouve que de l'eau qui gèle à 240 K est confinée dans des pores d'une taille de 5 nm. Il pourrait donc s'agir de la porosité interne des agrégats. Cependant, nous n'avons pas observé de pic de solidification d'eau confinée à 240 K dans l'expérience de thermoporométrie effectuée sur cette poudre (voir chapitre 1, paragraphe 3.2.1).

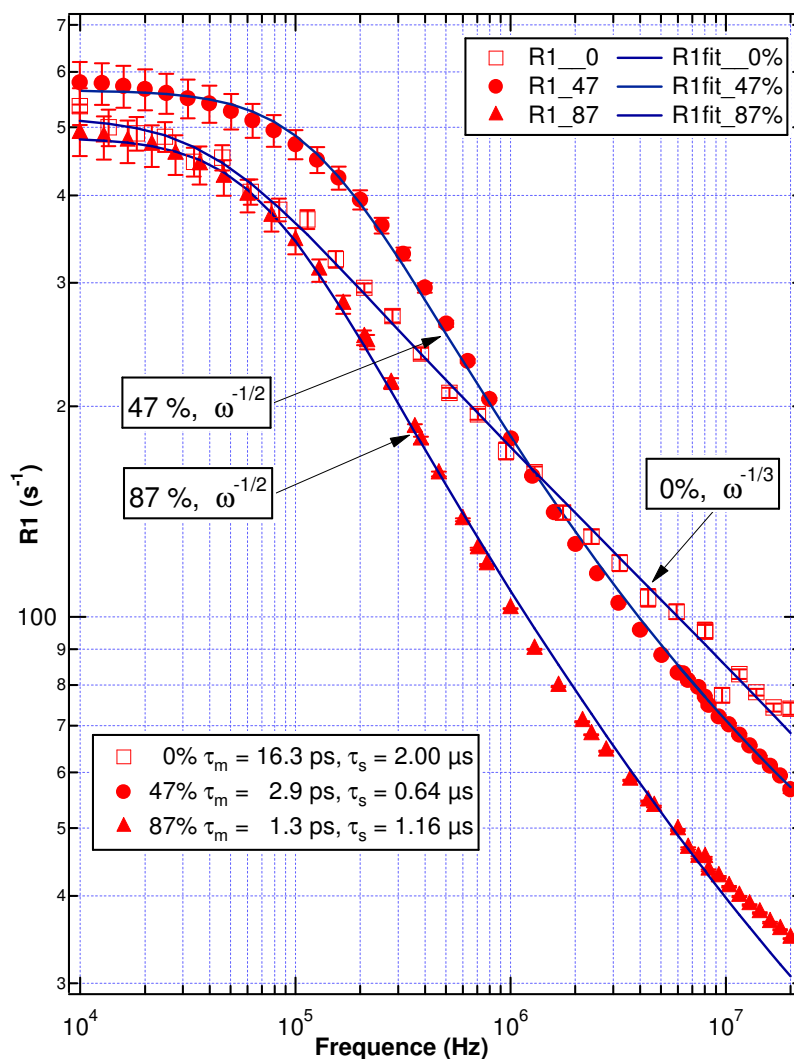


**Figure 38 :** Energie d'activation du temps de relaxation en fonction du taux d'humidité de la partie haute température.

L'énergie d'activation (Figure 38) est extraite de la partie haute température des courbes de dépendance en température des temps de relaxation. Cette énergie augmente avec la teneur en eau. On observe des valeurs faibles entre 5 et 10 kJ/mol, typique de rotation d'un système contrôlé par des liaisons hydrogènes.

## 4.5 Relaxométrie

Nous avons réalisé les profils de relaxométrie de deux échantillons hydratés : équilibré à RH = 47% puis à RH = 87%.



**Figure 39 :** Comparaison des efficacités de relaxation  $R_1=1/T_1$  en fonction de la fréquence, obtenue par l'expérience de relaxométrie sur la poudre de zircone greffée à l'ASFP : sèche puis équilibrée avec RH = 47% et RH = 87%.

Nous pouvons tout d'abord constater que la pente des profils obtenus avec les produits hydratés (elle suit un comportement en  $\omega^{-1/2}$ ) est complètement différente de celle obtenue avec le produit sec (qui suivait un comportement en  $\omega^{-1/3}$ ). Plusieurs phénomènes physiques peuvent être à l'origine d'un comportement suivant une loi en  $\omega^{-1/2}$  :

- Diffusion 1D, mais cette hypothèse est écartée d'emblée puisqu'on a vu au travers des analyses précédentes que la diffusion était 2D.

- Diffusion pseudo 1D avec retour à un lieu précis typiquement un centre relaxant tel qu'une impureté paramagnétique.
- Boucles avec un effet de mémoire angulaire [35].
- Diffusion de spin due à un centre paramagnétique relaxant.

Les hypothèses mettant en jeu des impuretés paramagnétiques ont été écartées car nous n'avons pas d'autres signatures de paramagnétiques dans l'ensemble de notre étude.

Les boucles semblent être l'explication la plus probable pour notre système.

De plus, ces profils peuvent être modélisés avec le même type de fonction de corrélation que celle utilisée pour le profil du produit anhydre (voir équation 37) mais modifiée en conséquence (avec un  $\tau^{1/2}$  au lieu d'un  $\tau^{1/3}$ ).

$$G(\tau) = \left( \frac{\tau_m \tau_s}{\tau_m - \tau_s} \right) \frac{\left[ 1 + \left( \frac{|\tau|}{\tau_m} \right)^{1/2} \right]}{|\tau|} \left[ e^{-\frac{|\tau|}{\tau_s}} - e^{-\frac{|\tau|}{\tau_m}} \right] \quad (44)$$

Comme dans le cas de l'anhydre, la densité spectrale obtenue par transformée de Fourier de cette fonction de corrélation à l'aide du logiciel Mathematica permet de modéliser les profils expérimentaux de relaxométrie (voir les courbes en traits pleins sur la Figure 39). Comme dans le cas du produit sec, nous avons repris les paramètres tels que le second moment des fits précédents car il n'est pas possible de fitter sur autant de paramètres. Nous obtenons à partir de ces modélisations les temps de corrélation  $\tau_s$  et  $\tau_m$ . Les résultats comparés sont présentés dans le Tableau 6.

	$\tau_m$	$\tau_s$
anhydre	16,3 ps	2,00 $\mu$ s
47%	2,9 ps	0,64 $\mu$ s
87%	1,3 ps	1,16 $\mu$ s

**Tableau 6 :** Temps de corrélation  $\tau_s$  et  $\tau_m$  obtenus par modélisation des profils de relaxométrie pour les différents teneur en eau du produit greffé à l'ASFP.

Nous pouvons constater que les valeurs de  $\tau_s$  et  $\tau_m$  diminuent lorsque la teneur en eau augmente. Cependant, même dans le produit équilibré à 87%, nous ne sommes pas dans une physique de l'eau. La surface de zircone greffée a donc toujours une influence importante.

## 4.6 Conclusion

La présence d'eau adsorbée ou libre dans la poudre entraîne un affinement des raies RMN. De plus, leur forme évolue progressivement de l'allure prévue par le modèle des spins dilués en 2D que l'analyse du produit anhydre a permis de corréler à de la diffusion surfacique vers une allure lorentzienne qui peut être due à un mouvement 3D dans un liquide confiné et qui englobe tous les protons acides du système. Enfin, la dépendance des temps de relaxation spin-réseau en température évolue également avec la teneur en eau. Il y a notamment apparition d'un double régime lorsque l'eau commence à remplir la porosité.

Nous avons étudié l'influence de la teneur en eau et de la température. Nous allons ensuite présenter des études préliminaires sur l'influence d'un paramètre chimique, l'acidité.

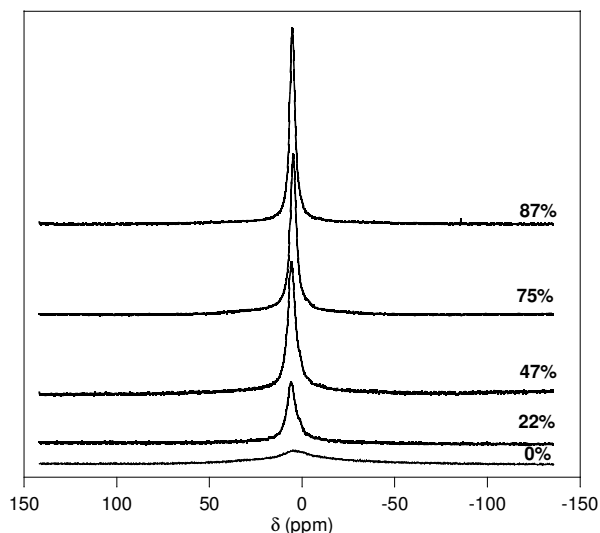
## 5 Influence de l'acidité

Les études menées sur les autres produits issus des greffages sur la zircon sont moins complètes. En particulier, nous n'avons fait varier la teneur en eau que sur la zircon greffée à l'acide phosphorique. Nous commencerons donc par comparer la zircon greffée à l'acide phosphorique à celle greffée à l'ASFP. Puis nous comparerons l'évolution des temps de relaxation avec la température de différents produits équilibrés avec une humidité relative ambiante.

### 5.1 Comparaison avec l'acide phosphorique

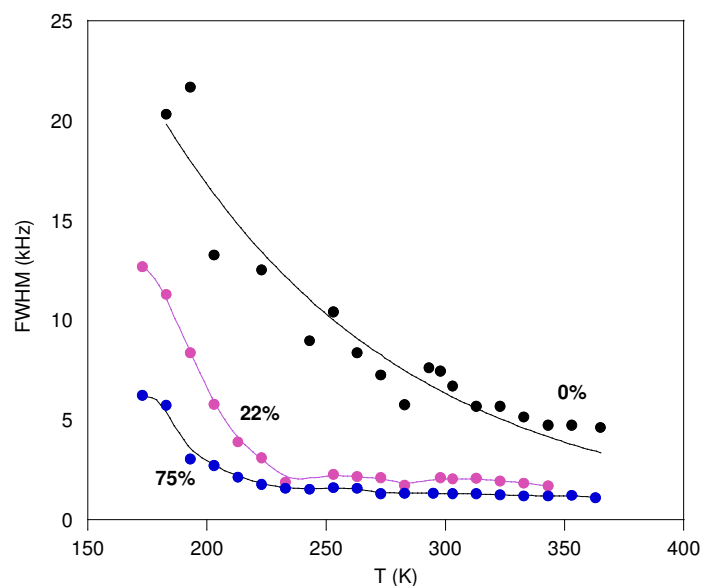
Dans le produit greffé à l'acide phosphorique, il n'y a normalement que des protons échangeables qui proviennent des fonctions  $-POH$ , des éventuels  $ZrOH$  de surface et de l'eau dans le cas des produits hydratés.

## 5.1.1 Raies RMN



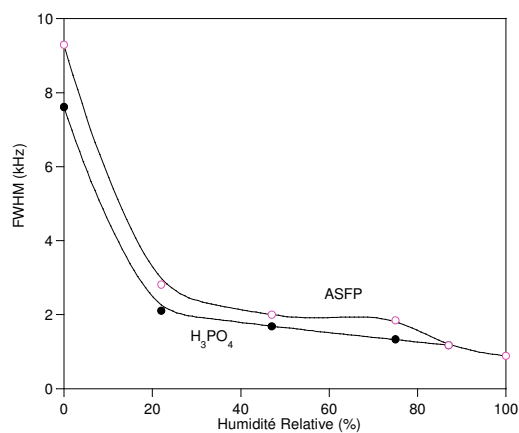
**Figure 40 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la zircone greffée à l'acide phosphorique à température ambiante pour les différentes humidités relatives.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  (Figure 40) de la poudre de zircone greffée à l'acide phosphorique équilibrée avec différentes humidités relatives présentent le même type d'évolution que dans le cas de la zircone greffée à l'ASFP. L'intensité du pic RMN augmente avec la teneur en eau tandis que le pic s'affine. L'évolution de cette largeur de raie en température et selon la teneur en eau est présentée sur la Figure 41. Là encore le même type d'évolution est observé que dans le cas de l'ASFP. Nous n'avons reporté qu'une des évolutions des largeurs de raies des produits équilibrés avec des humidités relatives de 47, 75 87% car leurs courbes se superposent quasiment.



**Figure 41 :** Largeur à mi hauteur (FWHM) des spectres RMN  $^1\text{H}$  de la zircone greffée à l'acide phosphorique en fonction de la température pour différents teneurs en eau.

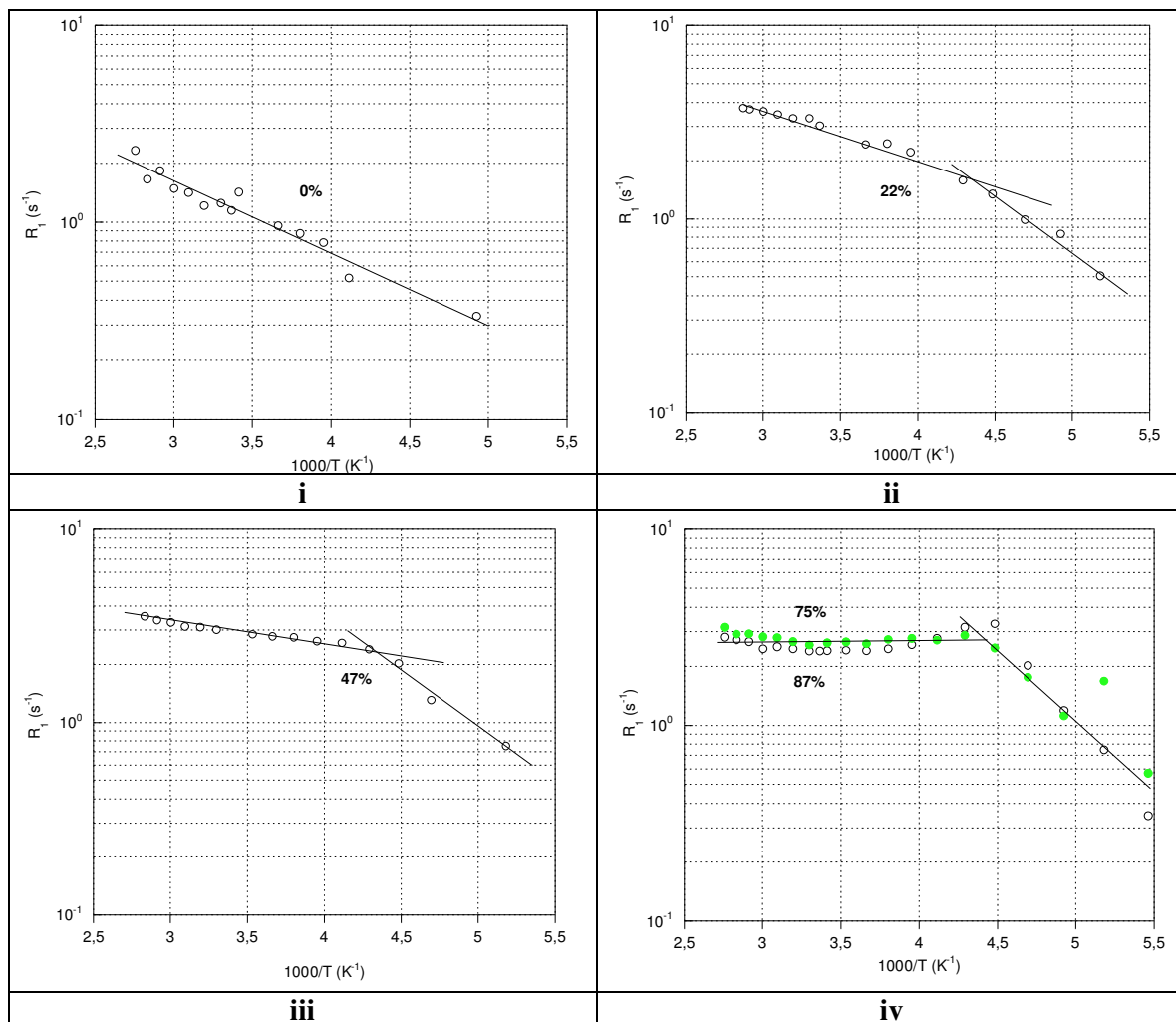
Comme dans le cas de l'ASFP, le produit anhydre suit un comportement assez différent des produits contenant de l'eau et présente une grosse dispersion. De plus nous pouvons comparer les évolutions de largeurs de raies entre la zircone greffée à l'ASFP et celle greffée à l'acide phosphorique à température ambiante pour des humidités relatives variables (Figure 42). Nous pouvons alors constater que le pic RMN du produit greffé acide phosphorique a une largeur du même ordre de grandeur mais toujours inférieure à celle du pic du produit greffé ASFP pour toutes les humidités relatives inférieures à 87%. A cette humidité relative, les deux produits présentent des pics de largeurs identiques.



**Figure 42 :** Largeurs à mi-hauteur du pic principal des spectres RMN  $^1\text{H}$  à température ambiante (293 K) en fonction de l'humidité relative pour la zircone greffée à l'ASFP et l'acide phosphorique.



## 5.1.2 Temps de relaxation



**Figure 43 :** Evolution du temps de relaxation en fonction de la température de la zircon greffée à l'acide phosphorique à différents taux d'humidité : i) 0%, ii) 22%, iii) 47%, iv) 75% et 87%.

Les évolutions des temps de relaxation spin-réseau du produit greffé à l'acide phosphorique sont semblables à celles observées avec le produit greffé à l'ASFP. Ces temps de relaxation sont toutefois toujours plus longs qu'avec l'ASFP.

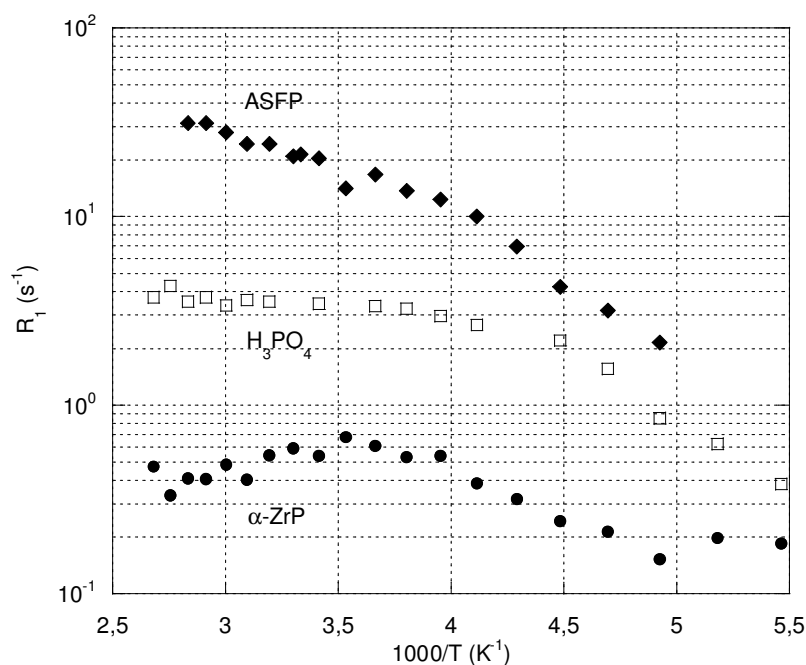
Enfin, nous retrouvons un changement de régime pour les humidités relatives de 22% à 87% qui a encore lieu vers 230-240 K.

*En conclusion, la zircon greffée à l'acide phosphorique présente un comportement analogue à celui de la zircon greffée à l'ASFP. L'échange entre les protons acides et ceux de*

*l'eau est toujours observé. Il serait intéressant de considérer le comportement du système anhydre mais cela n'a pas été possible.*

## 5.2 Températures variable et taux d'humidité de 60 % pour différents systèmes

Les deux autres produits, zircon greffée à l'ASFP et  $\alpha$ -ZrP n'ont été étudiés qu'à humidité relative ambiante (RH = 60 %). La Figure 44 présente l'évolution des temps de relaxation des quatre produits en fonction de la température à humidité relative ambiante.



**Figure 44 :** Temps de relaxation spin-réseau en ms en fonction de  $1000/T$  pour la zircon greffée à l'ASFP, à l'acide phosphorique, à l'acide sulfophénylphosphonique et pour le composé  $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $\alpha$ -ZrP).

L'évolution de la courbe des efficacités de relaxation en fonction de la température pour l' $\alpha$ -ZrP semble suivre un modèle classique avec deux régimes et l'apparition du comportement de type réseau rigide pour les basses températures. Nous avons discuté précédemment les comportements des produits greffés à l'acide phosphorique ou à l'ASFP.

## 6 Conclusions

La RMN  $^1\text{H}$  nous a permis de mettre en évidence la dynamique des protons dans notre échantillon dans différentes conditions en jouant notamment sur la teneur en eau et sur la température. L'analyse spectrale, via l'étude des formes et largeurs de raies d'une part et les analyses des temps de relaxation (à haute fréquence ou à fréquence variable) permettent d'obtenir différentes informations sur la nature de la dynamique de ces protons.

Nous avons pu mettre en évidence un mouvement de translation dans le produit anhydre. Cette translation se fait bien à la surface des grains et même des agrégats comme le montre les mesures de relaxométrie. Nous avons également mis en évidence des formes de raies très variables selon la température ou la teneur en eau. La raie gaussienne et le réseau rigide ne sont obtenus qu'à très basse température ce qui montre qu'il y a un mouvement qui perdure jusqu'à ces basses températures. La forme particulière obtenue pour des spins dilués en dimension 2 est obtenue dans le produit anhydre et dans les produits hydratés non saturés en eau. Enfin, la raie lorentzienne est obtenue lorsqu'il y a suffisamment d'eau pour saturer la porosité et donner de l'eau « bulk » confinée.

L'influence de la nature du greffon n'est pas encore vraiment comprise. Il faudrait approfondir l'étude du produit greffé à l'acide phosphorique mais les premiers résultats obtenus sur ce produit montrent un comportement similaire à celui de l'ASFP.

La mobilité de protons est non nulle dans l'anhydre et forte en présence d'eau, les protons pouvant alors se déplacer suivant un mécanisme véhiculaire.

Ainsi, malgré une bonne mobilité à l'échelle locale (assurée par la rotation des molécules et la translation des protons à la surface des particules) en l'absence d'une quantité d'eau suffisante pour établir un relais surtout intergranulaire, le transfert interparticulaire ne se fait pas d'où les valeurs médiocres de conductivité. Cette dernière conclusion nous a conduit à étudier des objets de tailles variables et de formes différentes avec des particules anisotropes notamment.

## 7 Références

- [1] A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press, London, (1961).
- [2] D. Canet, "La RMN, Concepts et méthodes", InterEditions, Paris, (1991).
- [3] C.P. Schlichter, "Principles of magnetic resonance", Harper, New York, (1963).
- [4] R.K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, A physicochemical view", Longman Scientific (1986).
- [5] J.K.M. Sanders and B.K. Hunter, "Modern NMR spectroscopy", Oxford University Press, (1987).
- [6] F. Bloch, "Nuclear Induction", Physical Review, 70, 460 (1946).
- [7] N. Bloembergen, E.M. Purcell and R. V.Pound, "Relaxation effects in nuclear magnetic resonance studies", Physical Review B., 73, 679, (1948).
- [8] I. Solomon, "Relaxation processes in a system of 2 spins", Physical Review, 99, 559 (1955).
- [9] P. Debye, "Polar Molecules", Dover Publications, New York, Chapter V (1945).
- [10] R.C.T. Slade, C.R.M. Forano, A.Peraio and G. Alberti, "A  $^1\text{H}$  NMR relaxation time study of dynamic processes in zirconium phosphates of differing crystallinities and in related compounds", Solid State Ionics, 61, 23 (1993).
- [11] M. Mizuno, S. Hayashi, "Proton dynamics in phase II of  $\text{CsHSO}_4$  studied by  $^1\text{H}$  NMR", Solid State Ionics, 167, 317 (2004).
- [12] S. Hayashi, M.Mizuno, "Proton dynamics in phase II of  $\text{CsHSO}_4$  as probed by  $^1\text{H}$  spin-lattice relaxation", Solid State Communications 132, 443 (2004).
- [13] S. Hayashi, M.Mizuno, "Proton diffusion in the superprotonic phase of  $\text{CsHSO}_4$  studied by  $^1\text{H}$  NMR relaxation", Solid State Ionics 171, 289 (2004).
- [14] S. Hayashi, M.Mizuno, "Proton dynamics in  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  studied by  $^1\text{H}$  NMR", Solid State Ionics 176, 745 (2005).
- [15] M. Pham-Thi, Ph. Colomban, A. Novak, R. Blinc, "Phase transitions in superionic protonic conductors  $\text{CsHSO}_4$  and  $\text{CsHSeO}_4$ ", Solid State Communications, 55, 265 (1985).
- [16] J.C. Badot, Ph. Colomban, "RF-Microwave dielectric relaxations and phase transitions in superionic protonic acid sulphates (selenates)", Solid State Ionics, 35, 143 (1989).
- [17] A.I. Baranov, L.A. Shuvalov, N.M. Shchagina, Superion, "Conductivity and Phase-Transitions in  $\text{CsHSO}_4$  and  $\text{CsHSeO}_4$  crystals", JETP Letters, 36, 459 (1982).

- [18] T. Norby, M. Friesel, B.E. Mellander, "Proton and Deuteron Conductivity in CsHSO<sub>4</sub> and CSDSO<sub>4</sub> by in situ Isotopic Exchange", Solid State Ionics, 77, 15 (1995).
- [19] X. Xie, M. Satozawa, K. Kunimori, S. Hayashi, "NMR study of pore surface and size in the mesoporous material FSM-16", Microporous and Mesoporous Materials, 39, 25 (2000).
- [20] S. Haufe, D. Prochnow, D. Schneider, O. Geier, D. Freude, U. Stimming, "Polyphosphate composite : conductivity and NRM studies", Solid State Ionics, 176, 955 (2005).
- [21] I. Gnatyuk, G. Puchkovska, I. Chashechnikova, F. Nozirov, s. Jurga, B. Peplinska, "<sup>1</sup>H NMR study of hydrogen bonding and molecular dynamics of 5CB confined to molecular sieves", Journal of Molecular Structure, 700, 183 (2004).
- [22] A. Clearfield and J.A. Stynes, "The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour", Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 26, 117 (1964).
- [23] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, "Modelling one- and two-dimensional Solid State NMR Spectra", Magnetic Resonance in Chemistry, 40, 70 (2002).
- [24] D.F. Stec, R.S. Maxwell, H. Cho, "Protonated Sites on Sulfate-Promoted Zirconium Oxide Catalysts: A Fourier Transform-IR, Thermal Analysis, and Solid State <sup>1</sup>H NMR Study", Journal of Catalysis, 176, 16 (1998).
- [25] E.L. Hahn, D.E. Maxwell, "Spin echo measurements of nuclear spin coupling in molecules", Physical Review, 88, 1070 (1952).
- [26] H.M. McConnell, "Reaction rates by nuclear magnetic resonance", Journal of Chemical Physics, 28, 430 (1958).
- [27] R. Kimmich, "NMR Tomography, Diffusometry, Relaxometry", Springer, Berlin (1997). Chapitre 23 "Exchange".
- [28] J.-P. Korb, M. Whaley Hodges, Th. Gobron, R.G. Bryant, "Anomalous surface diffusion of water compared to aprotic liquids in nanopores", Physical Review E, 60, 3, 3097 (1999).
- [29] F. Noack, "NMR field-cycling spectroscopy : principles and applications", Progress in NMR spectroscopy, 18, 171 (1986).
- [30] S. Godefroy, "Etude RMN de la dynamique des molécules aux interfaces solide-liquide : des matériaux poreux calibres aux roches pétrolifères", Thèse de l'Ecole Polytechnique, (2001).
- [31] J.-P. Korb, D.C Torney and H.M. Mc Connell, "Dipolar correlation function and motional narrowing in finite two-dimensional spin systems", J. Chem. Phys., 78 (9), 5782 (1983).

- 
- [32] A. Damyanovich, M. Pinter, R. Blinc, J. Slak, "Proton pseudoglass-to-fast-ion-conductor phase transition in  $\text{CsHSO}_4$ ", *Physical Review B*, 56, 13 (1997).
- [33] E.R. Andrew and R.G. Eades, "A nuclear magnetic resonance investigation of 3 solid benzenes", *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences* 218, 537 (1953).
- [34] R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics 56<sup>th</sup> edition", Cleveland, CRC Press, (1976) E-46, F-8.
- [35] P.E. Levitz, J.-P. Korb, "Probing glass transition of clay colloids by NMR relaxometry : interplay between fluid Brownian dynamics and particle jumping", *Europhysics Letters*, 70, 5, 684 (2005).



# **Chapitre III**

## **Synthèses de nano-objets**



<b>1 Introduction .....</b>	<b>167</b>
<b>2. Influence du cœur des particules.....</b>	<b>167</b>
2.1 Influence du métal tétravalent .....	167
2.1.1 Synthèse de l'oxyde de cérium .....	168
2.1.2 Caractérisations.....	169
2.1.3 Greffage.....	172
2.1.4 Conduction protonique.....	174
2.1.5 Conclusion .....	176
2.2 Influence de l'agrégation.....	177
2.2.1 Synthèse de zircone tétragonale.....	178
2.2.2 Caractérisations.....	179
2.2.3 Surface des nanoparticules .....	180
2.2.4 Conclusion .....	184
<b>3 Influence de la forme et de l'anisotropie.....</b>	<b>185</b>
3.1 Nanoplaquettes de phosphate de titane .....	185
3.1.1 Synthèse de phosphates de titane .....	187
3.1.2 Caractérisations.....	188
3.1.3 Conductivité.....	193
3.2 Nanotubes de phosphates de cérium.....	193
3.2.1 Synthèse.....	193
3.2.2 Caractérisations.....	195
3.2.3 Greffage.....	198
3.2.3.1 Méthode.....	198
3.2.4 Mesures de conduction protonique .....	202
3.2.5 Conclusion .....	204
<b>4 Conclusion Générale.....</b>	<b>205</b>
<b>5 Références .....</b>	<b>206</b>

## 1 Introduction

L'analyse précédente centrée sur la zircone monoclinique obtenue par voie hydrothermale a démontré que malgré une probable mobilité protonique à la surface des grains la conduction macroscopique est faible en milieu anhydre. Le problème vient donc d'un transfert intergranulaire qui nécessite un mécanisme véhiculaire autorisé uniquement lorsqu'il y a suffisamment d'eau adsorbée.

Ce chapitre résume quelques tentatives de jouer non pas sur la nature des particules mais sur des tailles et des formes d'objets différents. Une première étude faite sur l'oxyde de cérium colloïdal donne des résultats très similaires à ceux obtenus avec l'oxyde de zirconium. Ceci prouvera que l'intérieur des nanoparticules joue un rôle peu important. Nous porterons ensuite notre attention sur une zircone tétragonale donnant des particules individualisées à la différence de notre zircone monoclinique qui était formée d'agrégats et sur les effets d'anisotropie au travers de phosphates de titane sous forme de plaquettes et de phosphates de cérium fibreux.

## 2. Influence du cœur des particules

### 2.1 Influence du métal tétravalent

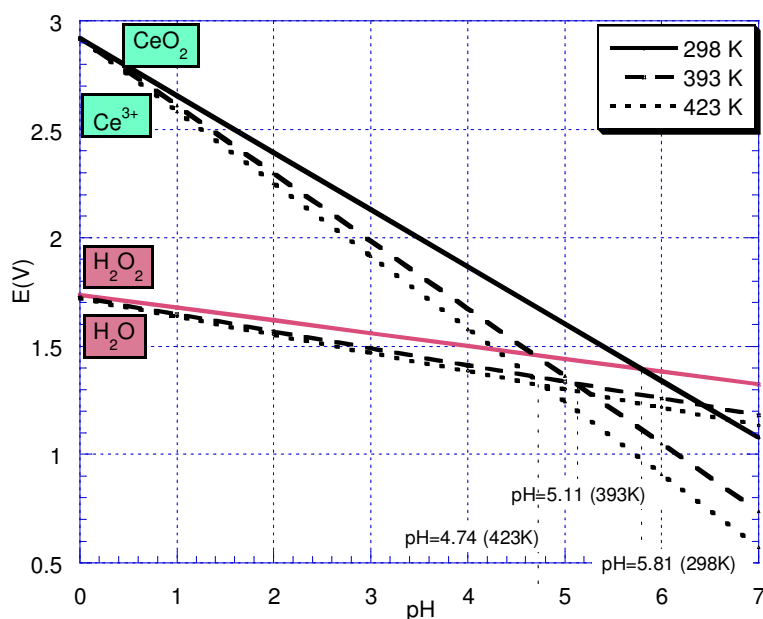
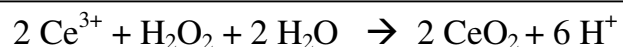
L'oxyde de cérium est un oxyde de métal tétravalent qui pourrait très bien être envisagé dans des applications de conduction protonique. De très nombreuses voies de synthèses sont disponibles dans la littérature. L'alcalinisation à partir d'une solution de cérium III suivie d'une oxydation a été proposée par S. Yabe *et al.* [1]. Une autre voie, brevetée par J.-Y. Chane-Ching, consiste à alcaliniser puis à calciner une solution de cérium III ou de cérium IV [2-3-4]. Une autre méthode, présentée par P.-L. Chen *et al.* [5] et reprise par J. Markmann *et al.* [6], utilise une précipitation directe homogène à partir d'une solution d'hexaméthylènetétramine et de nitrate de cérium III.

Enfin, les synthèses hydrothermales ont été également explorées notamment par Hirano [7-8], Dawson [9], Zhou [10] et Shuk [11].

Nous avons choisi dans cette étude une voie originale permettant de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de cérium en milieu acide oxydant, à partir de cérium III dont les sels sont plus solubles que ceux de cérium IV. Cette voie a également l'avantage de ne pas nécessiter d'étape de calcination. Ceci permet de conserver des fonctions acides à la surface des particules, augmentant leur réactivité vis-à-vis de greffages fonctionnalisants ou augmentant simplement leur propre acidité.

## 2.1.1 Synthèse de l'oxyde de cérium

La synthèse a été réalisée par voie hydrothermale à partir d'une solution de nitrate de cérium III à la concentration 0,3 mol/L à laquelle est ajoutée du peroxyde d'hydrogène à 30% en masse. Le milieu doit être tamponné afin que le pH ne diminue pas trop ce qui a pour effet d'arrêter la réaction. En effet, on a la réaction suivante qui dégage trois équivalents de protons par cérium ce qui entraîne forcément une diminution du pH.



**Figure 1 :** Diagramme potentiel-pH à 25 °C, 120 °C et 150 °C, concentration en Cérium : 0,1 mol/L, concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 0,05 mol/L.

Une analyse des diagrammes potentiel-pH (Figure 1) met en évidence que la réaction ne peut pas se faire à un pH inférieur à 5,8 à température ambiante tandis qu'elle est possible à partir d'un pH de 4,7 à 150 °C, température de l'autoclave. Ainsi, en choisissant un tampon acide acétique qui fixe le pH à 4,8, on s'assure que la réaction ne démarrera pas ou peu à température ambiante et commencera quand la température de l'autoclave aura atteint 150 °C. De plus, le tampon permet de maintenir ce pH constant et évite tout arrêt prématuré de la réaction. Le tampon choisi est donc un tampon acide acétique / acétate de sodium à la concentration d'1 mol/L.

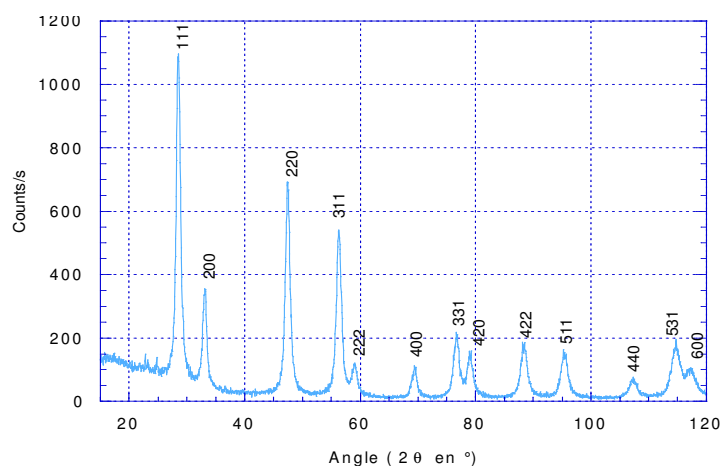
Les différents paramètres de la synthèse : température et temps de réactions, pH du tampon, compositions ont été optimisés afin d'obtenir le produit le mieux cristallisé. La cristallinité est importante pour avoir des particules stables au greffage.

La réaction optimisée est la suivante : 100 mL de nitrate de cérium III à 0,2 mol/L, 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% (ce qui fait 5 équivalents en moles) et 100 mL de tampon acétate de sodium/acide acétique à 1 mol/L. La synthèse est effectuée à 140 °C pendant 48 heures dans un autoclave en téflon.

Le précipité obtenu est lavé par centrifugations successives à 11000 trs/min avec élimination des surnageants. Le rendement pour cette réaction est de 53 % : on a obtenu une solution colloïdale à la concentration de 5,7 g/L soit  $3,3 \cdot 10^{-2}$  mol/L. Le faible rendement est surtout lié à la perte en centrifugation des particules colloïdales qui ne sédimentent pas à 11000 tours/min.

### 2.1.2 Caractérisations

- Diffraction des rayons X



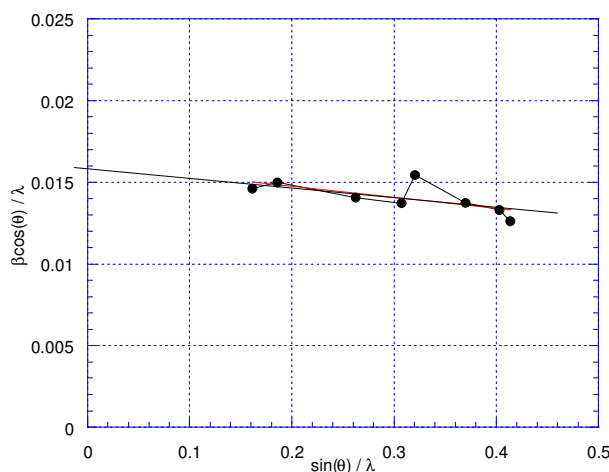
**Figure 2 :** Diagramme de diffraction des rayons X du colloïde d'oxyde de cérium séché.<sup>i</sup>

Le diagramme de diffraction (Figure 2) est indexé à l'aide du diagramme de référence 34-0394 de la base de données de cristallographie : JCPDS-International Center for Diffraction Data 1997<sup>ii</sup>. On observe les pics de diffraction de l'oxyde de Cérium correspondant à la structure de type fluorine de l'oxyde de cérium.

<sup>i</sup> Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été effectués sur poudre en configuration Bragg-Brentano sur un diffractomètre Philips à anode de cuivre. La longueur d'onde de la raie  $K_{\alpha 1}$  à considérer est de 1,5417 Å.

<sup>ii</sup> Publication : Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25,20,38 (1983)

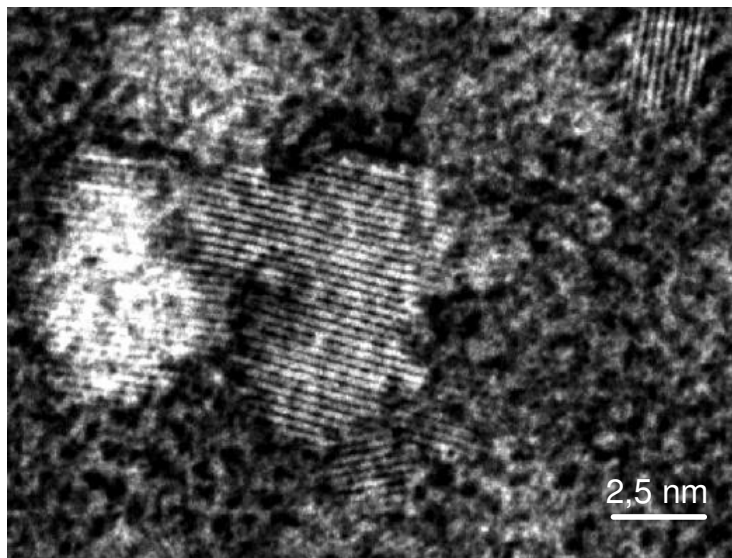
Pour déterminer les tailles des domaines cristallisés, on utilisera ici des diagrammes de Williamson-Hall en traçant  $\beta \frac{\cos(\theta)}{\lambda}$  en fonction de  $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$  (voir chapitre 1 paragraphe 1.2.3), où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement produit dans le diffractomètre (ici 1,54Å) et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (ramenée en radians) du pic de diffraction à l'angle  $\theta$ . L'ordonnée à l'origine permet d'accéder à la taille de diffraction cohérente.



**Figure 3 :** Diagramme de Williamson-Hall du précipité de  $\text{CeO}_2$  après synthèse hydrothermale à 140 °C pendant 48 h pour un rapport  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Ce} = 5$ .

La taille des cristallites dans le cas de la synthèse optimisée est de 7-8 nm. Cette taille ne varie pas beaucoup avec les différentes synthèses. Par ailleurs, on constate que la pente de la droite est faible. La largeur des pics de diffraction est donc due à la faible taille des domaines de diffraction plutôt qu'à des défauts d'empilement. Dans le cas du diagramme de l'oxyde de cérium, les pics sont bien résolus et les particules isotropes et sphériques ce qui nous permet d'utiliser le tracé de Williamson-Hall

- Microscopie électronique en transmission



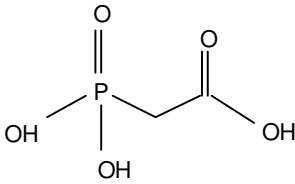
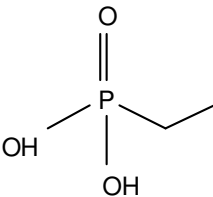
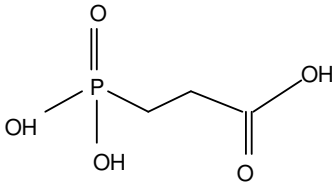
**Figure 4 :** Images en microscopie électronique<sup>iii</sup> en transmission des colloïdes d'oxyde de cérium.

Les particules obtenues ont des tailles variables : on trouve de nombreuses petites particules dont les tailles peuvent aller de 5 à 6 nm et qui sont bien cristallisées : les plans de diffraction des électrons sont clairement observés, ces plans sont probablement les plans denses de la cérine soient les plans (111) ( $d = 3,12 \text{ \AA}$ , fiche JCPDS 34-0394). Ces particules ont une forte tendance à se regrouper en amas qui peuvent être à l'origine de la faible surface spécifique car la surface spécifique de ces particules, obtenue par l'analyse BET, est de  $75 \text{ m}^2/\text{g}$  ce qui est très inférieur à la valeur trouvée pour des particules nanométriques d'oxyde de zirconium (voir chapitre 1, paragraphe 1.4.2) qui est de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ . La distribution n'est pas homogène : on observe également des particules plus grosses de 8-10 nm qui sont très bien facettées. La taille des domaines cristallins évaluée par la diffraction des rayons X (§ 3.1.2) était de 8 nm. Comme la contribution aux intensités est le carré du nombre de maille, donc de la taille, les particules deux fois plus grosses contribuent 64 fois plus à l'intensité que les petites. Ceci doit expliquer le désaccord entre la microscopie électronique qui montre une majorité de petites particules et la diffraction des rayons X qui nous donne les plus grosses.

<sup>iii</sup> Effectuée par Patricia Beaunier au Service de Microscopie de Paris VI. Les points noirs ne peuvent correspondre à des particules (qui auraient des tailles inférieures au nanomètre) mais sont dus à la résolution de l'appareil et à une mauvaise qualité du cliché.

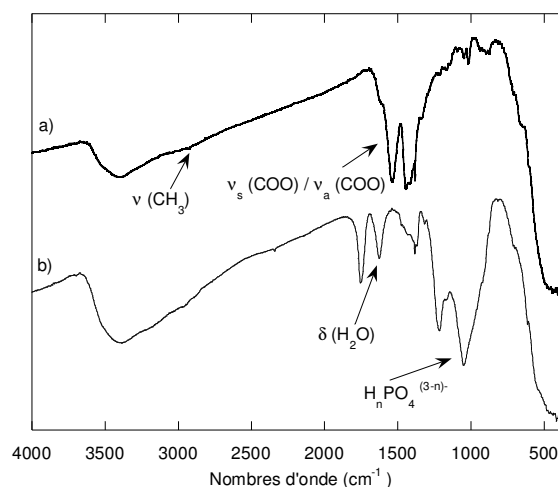
## 2.1.3 Greffage

Les particules d'oxyde de cérium ont été greffées par des acides phosphoniques. Le greffage a été réalisé par réaction directe de la solution colloïdale avec une solution aqueuse d'acide phosphonique en introduisant 0,5 mol d'acide par mole d'oxyde de cérium. Les acides utilisés sont l'acide phosphorique, l'acide phosphonoacétique, l'acide éthylphosphonique et l'acide 2-carboxyéthylphosphonique. Les conditions de greffage sont analogues à celles décrites dans le cas de la zircone monoclinique du chapitre 1.

acide phosphonoacétique	acide éthylphosphonique	acide 2-carboxyéthylphosphonique
		

**Tableau 1** : Représentation des acides phosphonoacétique et 2-carboxyéthylphosphonique.

L'addition de ces acides provoque une précipitation immédiate. Le mélange est agité pendant 15 minutes à température ambiante. Le précipité est ensuite filtré et lavé sur Büchner puis séché à l'étuve à 95 °C pendant une nuit. Il a été ensuite caractérisé par spectroscopie infra rouge (Figure 5) et par RMN du  $^{31}\text{P}$  (Figure 6).

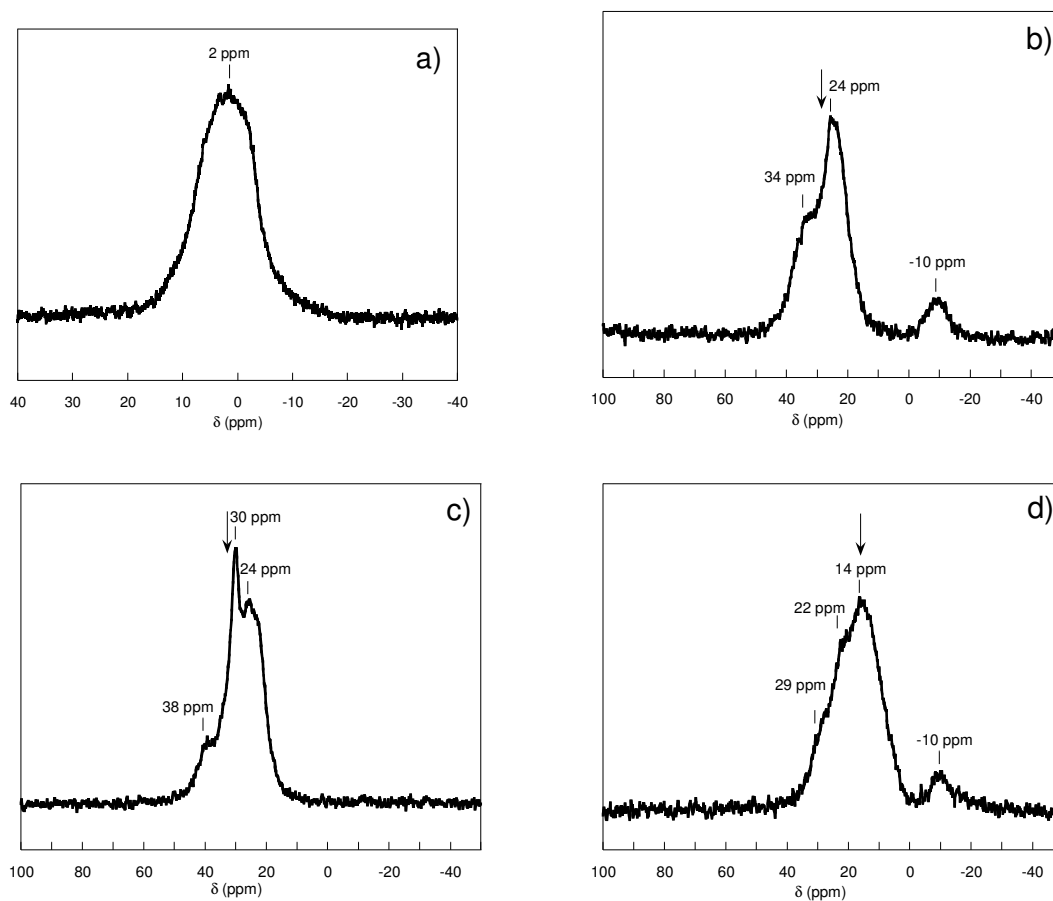


**Figure 5** : Spectres Infra-Rouge en transmission a) de l'oxyde de cérium séché, b) de l'oxyde de cérium greffé avec l'acide orthophosphorique.

On note les résultats suivants : les vibrations des groupements acétates des particules initiales ( $\nu_s(\text{COO})$  et  $\nu_a(\text{COO})$  à  $1450\text{ cm}^{-1}$  et  $1540\text{ cm}^{-1}$ ) ont quasiment disparu sur le

spectre de l'oxyde greffé. Les particules ont été synthétisées en milieu acide acétique et sont donc entourées de groupement acétates de surfaces, qui sont les contre ions de la surface positivement chargée. Le potentiel zéta des particules non greffées, mesuré par zétamétrie est de +26mV, ce qui permet d'affirmer que la surface est positivement chargée.

Après greffage, une absorption forte apparaît à  $1050\text{ cm}^{-1}$ , qui est la superposition caractéristique de diverses vibrations du polyèdre  $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$  (élongations symétriques et antisymétriques de  $\text{PO}_2$ , déformations de P-O-H dans le plan). La bande à  $1620\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du colloïde greffé correspond à  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , elle est sous forme d'un épaulement dans le spectre du colloïde non greffé car elle est masquée en partie par les bandes de vibration des acétates. Enfin, on retrouve pour les deux spectres, les vibrations d'élongation des groupements OH ou de  $\text{H}_2\text{O}$  vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 6 :** Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du colloïde d'oxyde de cérium greffé à l'acide a) phosphorique, b) 2-carboxyéthylphosphonique, c) éthylphosphonique, d) phosphonoacétique. Les spectres ont été réalisés en rotation à l'angle magique à 15kHz.



Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  (Figure 6) présentent des massifs larges ce qui permet de dire qu'il y a bien eu greffage puisqu'on est en présence d'espèces solides et non de l'acide initial libre, qui donnerait des pics fins aux positions marquées par des flèches. Ces massifs peuvent contenir les signatures de différents modes de greffage selon qu'ils se font par une, deux ou trois liaisons P-O-Ce.

Le taux de greffage a été évalué par dosage du filtrat récupéré lors de la filtration du précipité. Ce filtrat est dosé par RMN  $^{31}\text{P}$  haute résolution. Ce taux de greffage est de 0,17 P/Ce ce qui correspond à un taux de couverture totale des nanoparticules d'oxyde de cérium de  $7\text{ nm}^{\text{iv}}$ . Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique des particules non greffées avait permis de mettre en évidence la présence de 0,17 groupements acétates de surface par cérium. Le greffage se fait donc bien par substitution quantitative des groupements de surface.

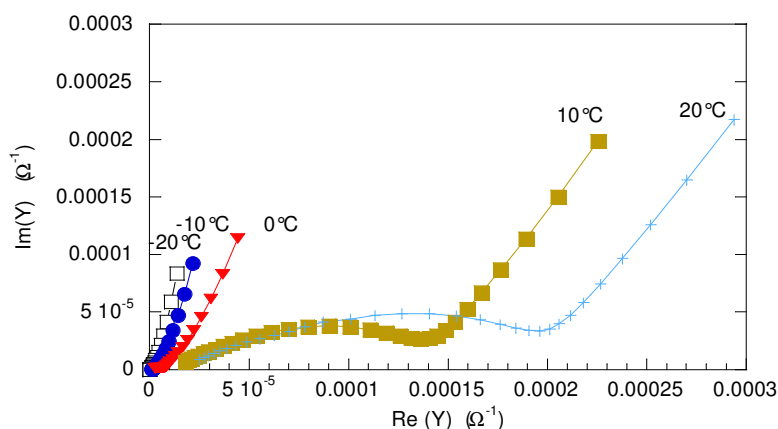
#### 2.1.4 Conduction protonique

Les mesures de conduction protonique ont été réalisées sur les produits greffés par les acides phosphonoacétique, 2-carboxyéthylphosphonique et éthylphosphonique.

Les poudres ont d'abord été pastillées sous une pression de 10 GPa pendant 10 min. Les pastilles ont alors été fixées à l'aide d'une laque d'argent, permettant le contact électrique, sur un support conducteur. Les échantillons ont ensuite été préalablement équilibrés avec une atmosphère d'humidité relative de 70 % (contrôlée par une solution d'acide sulfurique) avant d'être refroidis à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puis la température a été graduellement augmentée. Entre chaque mesure, on attend une demi-heure, le temps que l'équilibre thermique se fasse. Les diagrammes d'admittance complexes obtenus sont présentés sur la Figure 7. La conductance est prise comme la partie réelle au minimum de la partie imaginaire.

---

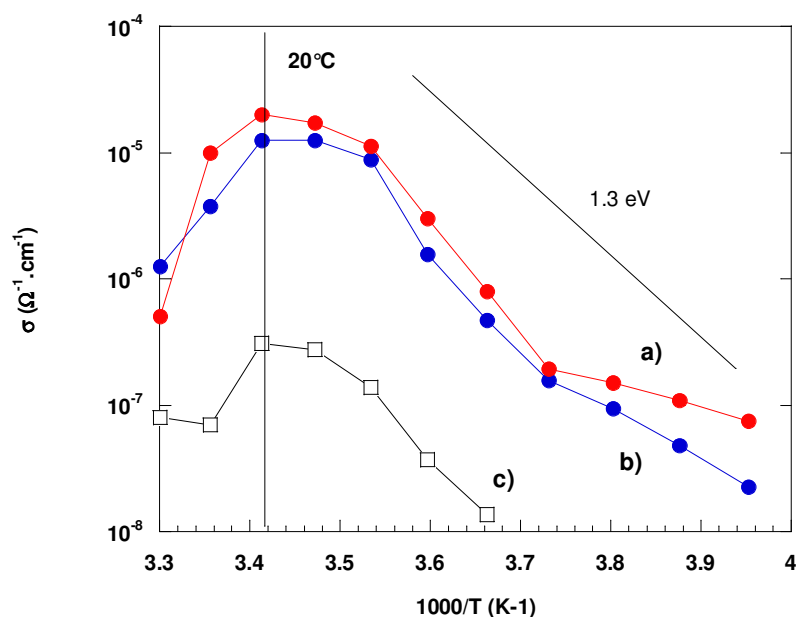
<sup>iv</sup> Le taux de couverture totale a été évalué en considérant des nanoparticules sphériques de structure fluorine de paramètre de maille  $5,39\text{ \AA}$ .



**Figure 7 :** Diagrammes d'admittance complexe pour différentes températures d'une pastille d'une poudre de cérine greffée avec l'acide phosphonoacétique.

Les conductivités (en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) sont ensuite obtenues à partir de la conductance  $G$  par la relation :  $\sigma = G \frac{e}{S}$  où  $S$  est la surface de la pastille en ( $\text{cm}^2$ ) et  $e$  son épaisseur (en cm).

Au delà de 20 °C, on s'aperçoit que la conductivité des échantillons diminue avec la température. Ceci implique leur déshydratation rapide et fournit un argument en faveur de la conduction de surface.



**Figure 8 :** Conductivité en fonction de la température pour : a) l'acide 2-carboxyéthylphosphonique, b) l'acide phosphonoacétique, c) l'acide éthylphosphonique.

Les deux systèmes greffés avec les acides 2-carboxyéthylphosphonique et phosphonoacétique donnent les mêmes valeurs de conduction, qui sont donc indépendantes de la longueur de la chaîne. En revanche, une pastille réalisée dans les mêmes conditions d'une poudre d'oxyde de cérium non greffée ou greffée à l'acide éthylphosphonique (sans terminaison  $-\text{COOH}$ ) présente une conductivité très faible voire inférieure au seuil de sensibilité de l'appareil<sup>v</sup>. Les conductivités proviennent donc bien de l'ionisation des fonctions de surface.

Si l'on veut considérer que le processus de conduction est thermiquement activé (ce qui n'est pas évident, car la courbe n'est pas vraiment linéaire) on obtient une pente correspondant à une valeur de 1,3 eV (voir Figure 8), inhabituellement élevée pour une conduction protonique de surface (habituellement dans la zone 0,2-0,6 eV). Il y a peut être une transition de phase liée à la fusion de l'eau de surface.

La conductivité reste faible ( $10^{-5} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à 20 °C) mais ce n'est pas étonnant compte tenu des acidités assez faibles des fonctions acide carboxylique.

### 2.1.5 Conclusion

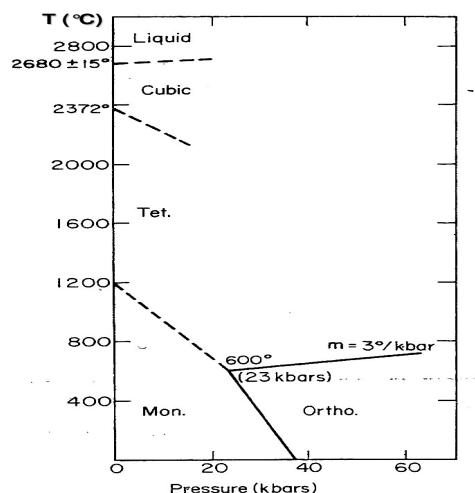
Des nanoparticules d'oxyde de cérium ont été synthétisées. Elles ont une taille d'environ 7-8 nm. Nous avons pu les greffer avec des acides phosphoniques, la liaison Ce-O-P formée étant stable. De plus, les valeurs de conduction obtenues avec cet oxyde sont du même ordre de grandeur que celles obtenus avec la zircone greffée à l'acide phosphorique [12]. On note donc la très forte similarité entre ces nanoparticules d'oxyde de cérium et celles d'oxyde de zirconium étudiées précédemment. C'est vrai aussi bien du point de vue des propriétés de surfaces (0,2 groupement acétates par métal remplacés stoechiométriquement par des phosphates ou des phosphonates) que par les propriétés de conductivités. Ceci montre que ces propriétés sont bien directement liées à la nature de la surface des particules et que leur cœur a moins d'importance.

---

<sup>v</sup> L'appareil ne peut détecter des conductances inférieures à  $10^{-8} \text{ S}$ .

## 2.2 Influence de l'agrégation

L'oxyde de zirconium, la zircon, existe sous différentes phases cristallographiques : monoclinique, tétragonale, cubique et orthorhombique (voir Figure 9).



**Figure 9 :** Diagramme de phase de la zircon [13].

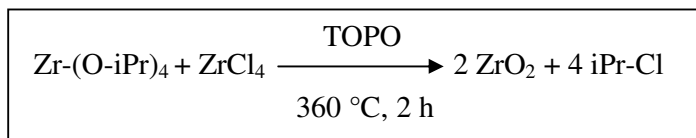
A pression et température ambiantes, la zircon cristallise dans un système monoclinique. Sous pression atmosphérique, en augmentant la température, la zircon subit une transition de phase à 1170 °C qui conduit à la zircon tétragonale. La phase cubique n'est obtenue qu'à 2370 °C. L'existence de zircon tétragonale à température ambiante a été montrée dans des microcristaux et des nanoparticules. Différentes explications de cette métastabilité de la zircon tétragonale ont été avancées. Garvie utilise les énergies de surface pour expliquer cette structure tétragonale pour des particules de zircon inférieure à 30 nm [14-15]. Mitsuhashi *et al.* ont ajouté une énergie de contrainte et prédit une taille critique pour les particules de zircon tétragonale de 10 nm [16]. Cela est attribué à un effet des joints de grains entre les domaines monocliniques et tétragonaux dans des particules polycristallines. Ces joints empêcheraient la transformation de phase. Osendi *et al.* ont mis en évidence que la nucléation de la zircon tétragonale était favorisée par la création de défauts anioniques avec piégeage d'électrons [17]. Ainsi il a été montré que l'addition de cations divalents tels que  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ou trivalents comme  $Y^{3+}$  permettaient de stabiliser la forme tétragonale. Déchamps *et al.* [18] expliquent que la porosité interne dans des poudres de zircon nanométrique, préparées par précipitation homogène, aide la stabilisation de la phase tétragonale. Le modèle développé par les auteurs prend en compte le rapport surface / volume des particules ainsi que la surface spécifique de la poudre, qui varie selon l'état d'agrégation

des particules. Ils mettent ainsi en évidence, non plus une taille critique de particules en dessous de laquelle la phase tétragonale est stabilisée mais une surface spécifique et un rapport surface / volume minimaux. Un autre paramètre clé dans la stabilisation de la zirconie tétragonale est la pression de vapeur d'eau en équilibre avec la poudre de zirconie qui entraîne la diminution de l'énergie de surface des particules [19]. Cette influence a été étudiée sur des poudres de zirconie obtenues soit par hydrolyse de chlorure de zirconyle, soit par décomposition thermique d'hydroxyde de zirconium, soit par décomposition d'acétate de zirconium.

Bien que les modèles de mécanismes de formation de cette zirconie tétragonale soient nombreux et pas encore toujours bien compris, il existe de nombreux types de synthèse de cette zirconie tétragonale. Elle peut être synthétisée par voie sol-gel suivie d'une calcination [20]. Une autre possibilité est le spray-pyrolyse. Elle a été explorée par différents auteurs [21-22]. E. Djurado et E. Meunier [21] ont montré l'influence des différents paramètres régissant le spray-pyrolyse sur la cristallisation des particules de zirconie. D'autres méthodes sont encore utilisables pour obtenir des particules de zirconie tétragonale comme la précipitation en émulsion [23] ou une méthode utilisant des nanotubes comme template [24]. Enfin, une synthèse en voie sol-gel non-hydrolitique a été proposée par J. Joo *et al.* [25]. Cette synthèse permet d'obtenir d'assez grandes quantités de nanoparticules de zirconie tétragonale cristallisées de 5 nm monodisperses sans calcination. Nous avons choisi cette dernière voie pour synthétiser les particules de zirconie les plus petites possibles.

### 2.2.1 Synthèse de zirconie tétragonale

La synthèse est réalisée à partir de l'isopropoxyde de zirconium (IV) dans le propanol et de chlorure de zirconium (IV). Le solvant utilisé est l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), solvant à haut point d'ébullition (mp = 50 °C, bp = 202 °C).



La synthèse est faite dans un tube de schlenk introduit dans un four programmable. En effet, toutes les synthèses réalisées dans un ballon chauffé à l'aide d'un chauffe-ballon, ont été peu reproductibles et mal contrôlées car la rampe de température n'est pas programmable et l'étape de nucléation est déterminante pour contrôler à la fois la taille de particules et leur

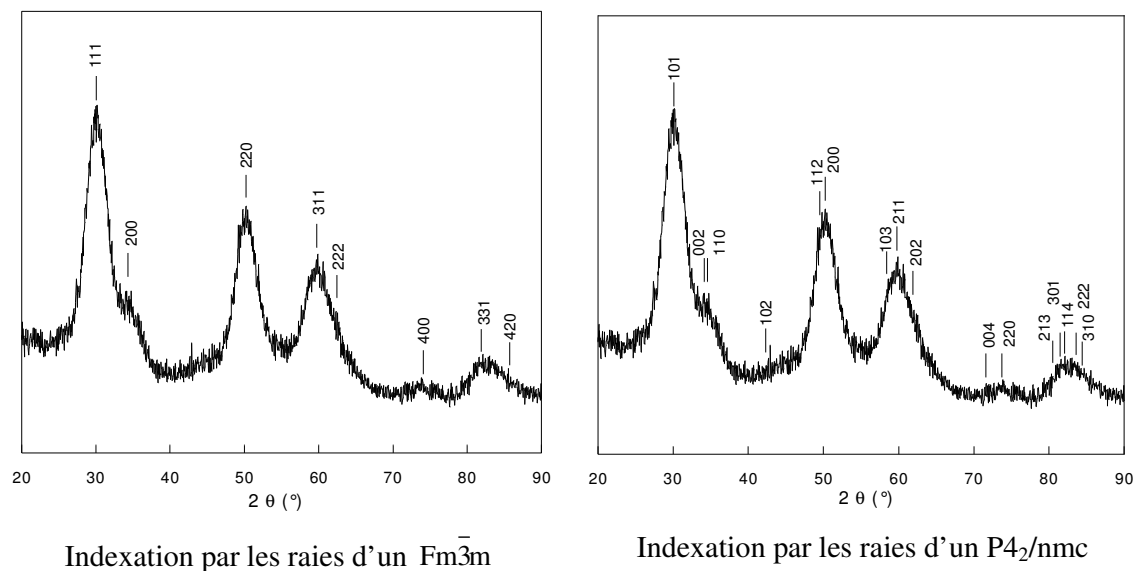
cristallinité. Le TOPO est introduit seul (à température ambiante, il est sous forme de poudre). Il est dégazé puis chauffé à 70 °C. Lorsqu'il est liquide, les deux réactifs sont introduits. Le chlorure de zirconium est prélevé en boîte à gant car il s'hydrolyse facilement à l'air. Le mélange réactionnel ainsi obtenu est chauffé avec une rampe de 3 °C/min jusqu'à atteindre 360 °C, ce qui fait une montée de 1h30. La température de 360 °C est maintenue pendant 2 heures.

Le tube de schlenk est ensuite sorti du four et laissé refroidir jusqu'à 60 °C. Avant que le milieu réactionnel ne se solidifie, 500 mL d'acétone anhydre sont ajoutés. Le mélange ainsi obtenu est centrifugé trois fois 15 min à 11000 trs/min avec élimination des surnageants. Les surnageants contiennent le TOPO et les particules se redispersent assez bien dans l'acétone anhydre après chaque lavage.

### 2.2.2 Caractérisations

Les particules obtenues sont séchées à l'étuve à 95 °C. Elles sont caractérisées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission.

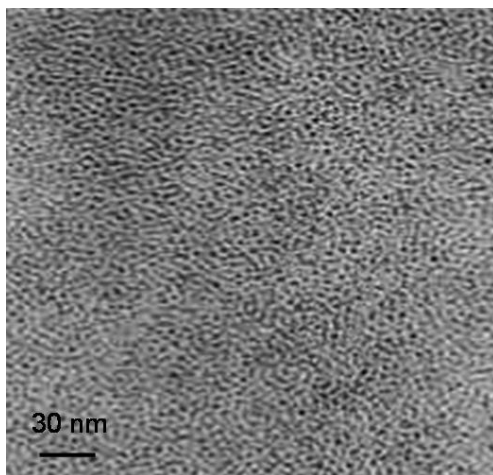
- Diffraction des rayons X



**Figure 10 :** Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de zircone, obtenue par synthèse haute température. Le diagramme peut être aussi bien indexé par les raies de la structure cubique de la zircone (figure de gauche) que par celles de la zircone tétragonale (figure de droite).

En fait, les raies obtenues dans le diffractogramme, présenté sur la Figure 10, peuvent être indexées soit par les raies de diffraction de la phase cubique<sup>vi</sup>  $Fm\bar{3}m$ , soit par celles de la phase tétragonale<sup>vii</sup>  $P4_2/nmc$ . La structure tétragonale est en fait une distorsion de la phase cubique. Les raies étant très élargies du fait de la petite taille des domaines cristallisés, il est difficile de déterminer si la phase est cubique ou tétragonale. La différence ne se fait que sur la présence du pic 102, qui n'est pas évident ici, dans la phase tétragonale.

- Microscopie électronique en transmission



**Figure 11 :** Microscopie électronique en transmission de la poudre de zircon<sup>viii</sup>.

Le cliché de microscopie électronique en transmission présenté sur la Figure 11 montre des particules bien monodisperses de 5 nm.

### 2.2.3 Surface des nanoparticules

Après les lavages par centrifugations, les particules sont dispersées dans l'acétone et la solution ne contient quasiment plus de TOPO. Ces particules sont également dispersables dans des solvants apolaires organiques de type cyclohexane ou toluène. Cependant, elles ne sont pas dispersables dans des solvants polaires. En fait, les particules sont entourées de TOPO ou d'un produit de dégradation du TOPO qui complexe la surface et rend les particules hydrophobes. Le TOPO, très fort complexant, permet de limiter la croissance des particules et

<sup>vi</sup> Les indexations ont été faites à partir de la fiche 27-0997 de la base de données de cristallographie, JCPDS-International Center for Diffraction Data 1997. Ref : J. Katz, J. Am. Ceram. Soc., 54, 531 (1971).

<sup>vii</sup> Les indexations ont été faites à partir de la fiche 42-1164 de la base de données de cristallographie, JCPDS-International Center for Diffraction Data 1997. Ref : G. Teufer, Acta Crystallogr., 15, 1187 (1962).

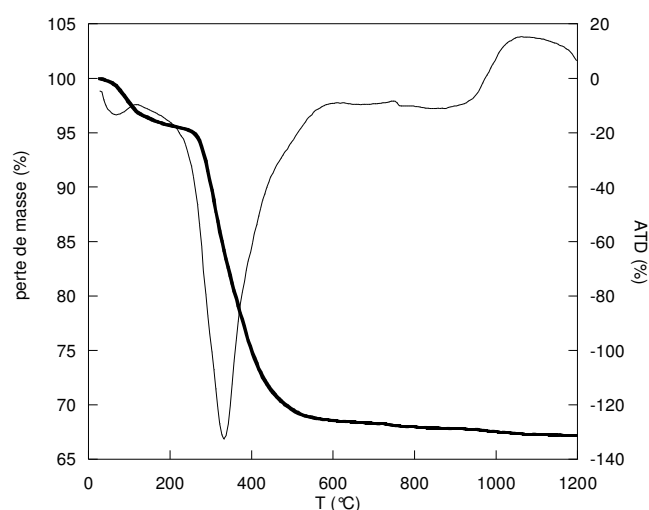
<sup>viii</sup> Ce cliché de microscopie a été réalisé par B. Abecassis au service de microscopie du DRECAM, CEA Saclay. Cette fois-ci à la différence du cliché de la Figure 4, les points noirs sont bien les particules. En effet, ce cliché a été réalisé sur un appareil permettant une meilleure résolution et donnant des clichés de meilleure qualité.

de les stabiliser. Cependant, il bloque la surface et toute chimie de surface devient impossible. Notamment, le greffage sera difficile puisque les greffons ne pourront accéder à la surface. Il faut donc décomplexer le TOPO, en l'échangeant ou en le clivant.

Différentes voies ont été tentées pour décomplexer ce TOPO :

- La calcination :

Pour connaître la température à laquelle il faut calciner les particules pour éliminer le TOPO, on réalise d'abord une analyse thermogravimétrique différentielle.



**Figure 12 :** Analyse thermogravimétrique différentielle de la poudre de zircone tétragonale.

L'analyse thermogravimétrique présentée sur la Figure 12, montre une première perte de masse de 5% à 100 °C correspondant à la perte d'eau adsorbée sur la poudre. Il y a ensuite une deuxième perte de masse plus importante vers 330 °C qui correspond à la combustion des chaînes alkyles du TOPO. Au-delà de 600 °C, il ne se passe plus rien. La poudre obtenue en sortie d'ATG est analysée aux rayons X et un mélange de phase est obtenu contenant d'une part de la zircone (monoclinique et tétragonale) et d'autre part du phosphate de zirconium  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ . Nous allons donc déterminer la quantité de TOPO complexé. On note  $M_d$  la masse de départ,  $M_1$  la masse après la première perte de masse,  $M_a$ , la masse à l'arrivée :

Après la perte d'eau :  $M_1 = 0,95 M_d = M(\text{ZrO}_2) + x M(\text{TOPO})$

A l'arrivée :  $M_a = 0,67 M_d = M(\text{ZrO}_2) + x/2 M(\text{ZrP}_2\text{O}_7)$



Avec  $M(\text{ZrO}_2) = 123 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{TOPO}) = 434 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{ZrP}_2\text{O}_7) = 265 \text{ g/mol}$ , on obtient  $x = 0,21$ .

Il y a donc 0,21 TOPO par  $\text{ZrO}_2$  cette valeur est en accord avec le nombre de site de surface de particules de zircone de 5 nm (voir chapitre 1) qui est d'un zirconium sur cinq en surface.

Les particules vont d'une part grossir par calcination et subir une transition de phase partielle (d'où l'apparition de zircone monoclinique), et d'autre part, les particules sont entourées d'une coque de  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ . Cette méthode n'est donc pas viable.

- Oxydation ménagée par le peroxyde d'hydrogène

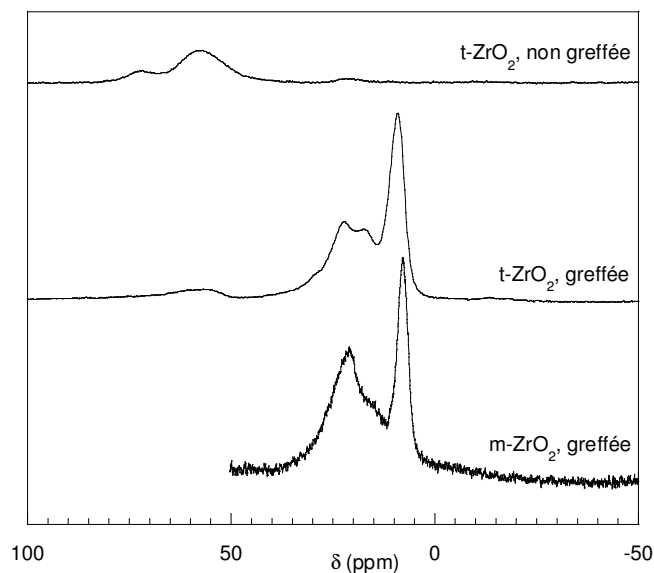
Cette méthode a été essayée pour cliver la liaison P-C.

Dans un mélange de 10 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L et de 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 37%, 300 mg de poudre de zircone tétragonale sont introduits. Le mélange est laissé sous forte agitation magnétique pendant 48 heures. 10 mL d'HCl et 5 mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$  sont de nouveau ajoutés et la solution est encore agitée pendant 48 heures. Le spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  de la poudre récupérée après ce traitement montre les mêmes pics du TOPO qu'avant le traitement. Cette méthode n'a donc pas permis de cliver la liaison P-C ni de supprimer le TOPO.

- Greffage d'un acide phosphonique dans un mélange acétone/eau

On utilise un mélange acétone/eau 90:10 afin de pouvoir disperser les particules hydrophobes d'une part et de dissoudre un acide phosphonique d'autre part.

A 10 mL de ce mélange acétone/eau 90:10, sont ajoutés 280 mg d'acide 2-carboxyéthylphosphonique. Cet acide phosphonique se dissout très bien dans le mélange. 250 mg de poudre de zircone sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation magnétique forte pendant 24 heures. Le mélange est ensuite lavé par centrifugations. La diffraction des rayons X montre que la structure n'a pas été altérée par ce traitement puisque les diagrammes avant et après traitement sont identiques. Le spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  va permettre de caractériser le produit obtenu.



**Figure 13 :** Spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique à 15 kHz des particules de zircon tétragonale ( $\text{t-ZrO}_2$ ) non traitées, puis traitées dans le mélange acétone/eau avec l'acide 2-carboxyéthylphosphonique et des particules de zircon monoclinique ( $\text{m-ZrO}_2$ ) synthétisées suivant le protocole Matchett (voir paragraphe 3) greffées par le même acide.

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la zircon tétragonale obtenue après synthèse et purification donne un massif assez large centré sur 55 ppm attribuable au TOPO accroché à la surface de la zircon. D'autres pics résiduels sont probablement attribuables à des composés d'oxydation du TOPO. Les spectres de la zircon tétragonale et de la zircon monoclinique greffées à l'acide 2-carboxyéthylphosphonique présentent tous les deux un massif de pics larges entre 0 et 40 ppm. Comme ces pics sont identiques dans les deux cas, on en déduit qu'il s'agit de pics attribuables à des espèces formées à partir de l'acide 2-carboxyéthylphosphonique et de la zircon. En effet, dans le cas de la zircon monoclinique synthétisée suivant le protocole Matchett, ce sont les seules espèces en présence. Ces pics sont larges ce qui veut dire qu'ils correspondent à des espèces solides et non à des espèces libres. L'acide phosphonique est donc bien greffé sur la surface de zircon. Les différents pics correspondent à différents modes de greffage de cet acide selon qu'il se forme une, deux ou trois liaisons P-O-Zr. Dans le cas de la zircon tétragonale, on observe encore un massif de faible intensité vers 50-60 ppm qui correspond au TOPO résiduel.

Ainsi cette méthode a permis de greffer un acide phosphonique sur la surface de zircon entraînant une décomplexation partielle du TOPO.

#### 2.2.4 Conclusion

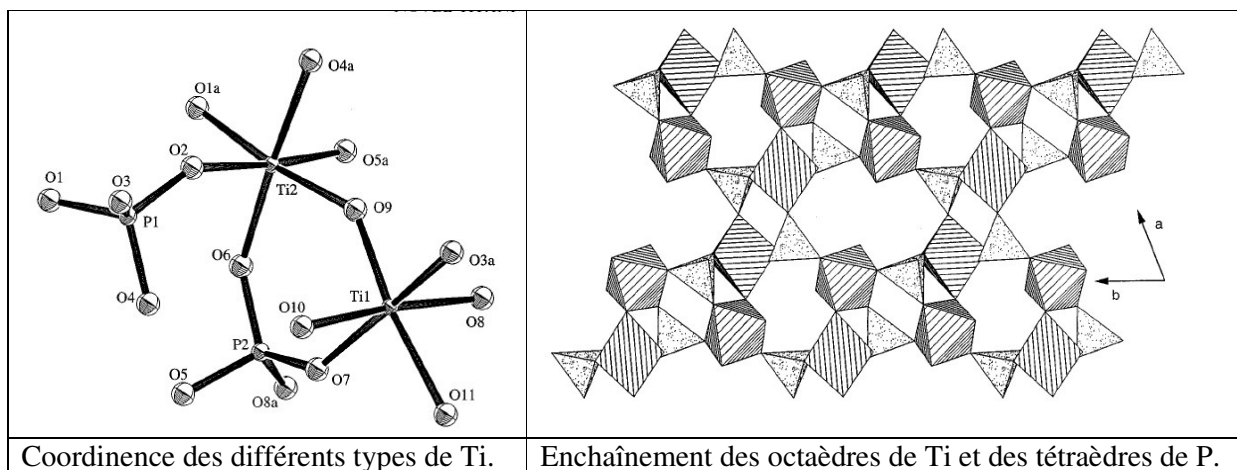
Des particules de zircone de structure tétragonale ont été synthétisées par voie non-hydrolytique dans un solvant fortement complexant, le TOPO. Ces particules de 5 nm sont hydrophobes et ont une surface très encombrée à cause du TOPO complexé en surface qui est difficile à retirer. Une seule méthode a permis de modifier la surface de ces particules, qui consiste à ajouter directement un acide phosphonique aux particules dans un mélange de solvant acétone-eau. Nous avons étudié la conductivité de cette zircone tétragonale greffée à l'acide 2-carboxyéthylphosphonique. Nous nous sommes contentés d'une seule mesure d'impédance effectuée sur une pastille pressée 800 MPa et équilibrée à une humidité relative  $RH = 70\%$ . La conductivité est très faible de l'ordre de  $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ceci prouve qu'en prenant des particules plus divisées, on augmente surtout les contributions intergranulaires. Un détail est d'ailleurs important, les pastilles de conductivité sont très difficiles à réaliser et très friables. Ceci est lié à la dureté des grains de zircone qui ne se densifie pas à froid. On a donc une surface de contact très faible entre les grains. Il aurait été intéressant d'étudier un produit mou ou d'utiliser ces particules comme charges dans un polymère.

### 3 Influence de la forme et de l'anisotropie

#### 3.1 Nanoplaquettes de phosphate de titane

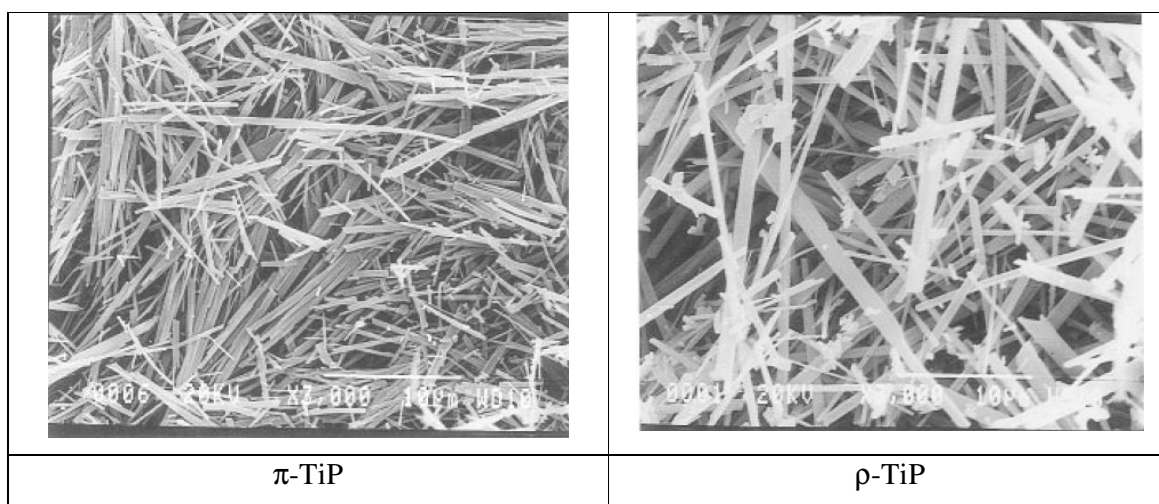
Parmi différents matériaux ayant des propriétés d'échange ionique, les phosphates acides de métaux tétravalents sont de bons candidats. Ils sont largement étudiés pour des applications en catalyse ou de conduction protonique. On trouve dans la littérature de nombreux travaux concernant les propriétés d'échange ionique des phosphates de zirconium lamellaires [26]. Les phosphates de titane sont également connus pour être de bons échangeurs ioniques et ont par ailleurs des qualités telles qu'une bonne résistance chimique et en température [26,27,28,29,30]. Comme les phosphates de zirconium, ils se présentent sous différentes phases cristallines organisées en feuillets ou en réseaux. Les phosphates de titane lamellaires de structure  $\alpha$ -Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · n H<sub>2</sub>O et  $\gamma$ -TiPO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) · 2H<sub>2</sub>O ont été largement décrits dans la littérature [31]. Ces composés sont connus pour leurs propriétés d'échangeurs ioniques. Ainsi ils ont été également envisagés dans le cadre d'applications électrochimiques telles que le transport de proton dans les piles à combustible. Leur surface acide peut être modifiée et l'acidité exaltée en synthétisant des phosphonates de titane [32-33]. Il est possible d'introduire sur leur surface des fonctions bien plus acides que les fonctions P-O-H, telles que des acides carboxyliques ou des acides sulfoniques. Alberti *et al.* ont mesuré dans [33] la conductivité du sulfophenylphosphonate de titane qui s'élève jusqu'à 5.10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 20°C en présence d'eau (avec un rapport H<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub>H de 10).

Plus récemment, d'autres phases de phosphates de titane, dans lesquelles le rapport P/Ti est égal à 1, ont été synthétisées et mises en évidence. En particulier, le phosphate de titane de formule Ti<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O existe sous deux formes polymorphiques, nommées  $\pi$ -TiP et  $\rho$ -TiP. La phase  $\pi$ -TiP a été indexée par A. Espina *et al.* [37]. Ils ont indexé leur diagramme à l'aide du logiciel TREOR en utilisant la méthode d'affinement aux moindres carrés. Ils indexent alors le diagramme à l'aide d'une structure monoclinique de paramètres de maille : a = 5,067 Å, b = 10,898 Å, c = 14,533 Å et  $\beta$  = 96,0°. La structure de la phase  $\rho$ -TiP a été déterminée par affinement de Rietveld par Poojary *et al.* [36] comme étant une structure triclinique de groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Les distances et les positions des différents atomes obtenus par affinement de la structure ont permis aux auteurs de représenter le produit (Figure 14).



**Figure 14 :** Représentation [36] du composé  $\rho$ -TiP. La figure de droite montre une projection dans le plan (a,b).

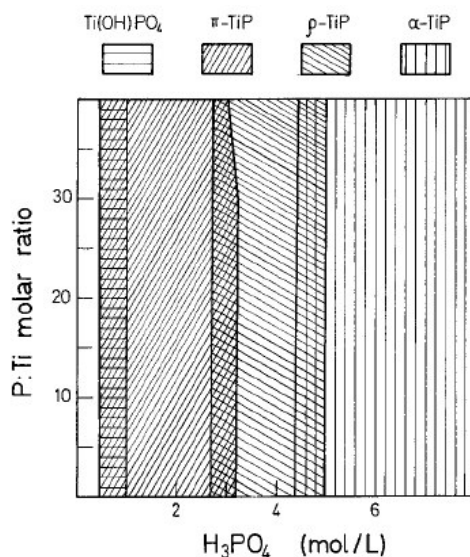
Ces composés se présentent sous forme de fibres ou plaquettes nanométriques [34-35-36] (voir Figure 15).



**Figure 15 :** Images MEB des produits  $\pi$ -TiP et  $\rho$ -TiP d'après [35].

Ils sont composés d'entités  $\text{PO}_4$  et ne comportent pas de fonctions acides échangeables. Ainsi, ils n'apparaissent pas comme de bons candidats à l'échange ionique. Cependant, A. Espina *et al.* [37] ont montré que la réaction du  $\pi$ -TiP avec des sels fondus tels que des nitrates d'alcalins, entraînait la formation d'une phase  $\pi\text{-M}_x\text{H}_x\text{TiOPO}_4$  qui libère des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La question est de savoir s'il y a ou non des protons échangeables. Mais nous avons été intéressés par ces phases parce qu'elles forment des cristaux de morphologies particulièrement anisotropes comme des plaquettes ou des films et ceci à une taille submicronique qui permet d'espérer obtenir une surface importante et une modification de leur surface.

Ces phosphates de titane sont obtenus à partir d'un mélange d'alcoxyde de titane ou de chlorure de titane et d'acide phosphorique. Selon la concentration de l'acide phosphorique utilisé différentes phases sont obtenues.



**Figure 16 :** Diagramme de phase des phosphates de titane selon la concentration de l'acide phosphorique utilisé et selon le rapport P:Ti des réactifs. Ce diagramme a été présenté par Bortun *et al.* [35].

### 3.1.1 Synthèse de phosphates de titane

Nous avons choisi la voie de synthèse proposée par Y. Bereznitski *et al.* [34] qui fait réagir une solution d'alcoxyde de titane (IV) avec de l'acide phosphorique en milieu basique. La base choisie est l'ammonium quaternaire parent de l'alcoxyde.

les produits suivants ont été utilisés :

- le butoxyde de Ti (IV) 99%
- l'hydroxyde de tétraéthylammonium à 35 % en masse dans l'eau.
- une solution d'acide phosphorique à 1 mol/L dans l'eau.

La composition suivante a été choisie : on mélange 9 mL de butoxyde de Ti(IV), 9 mL d'hydroxyde de tétraéthylammonium et 100 mL d'acide phosphorique. Le mélange est agité fortement puis versé dans un autoclave. Trois températures ont été étudiées : 120 °C, 150 °C et 180 °C pour quatre jours de réaction. A la température de 180°C, indiquée par Y. Berznitski, un test de réaction pendant un jour a été effectué.

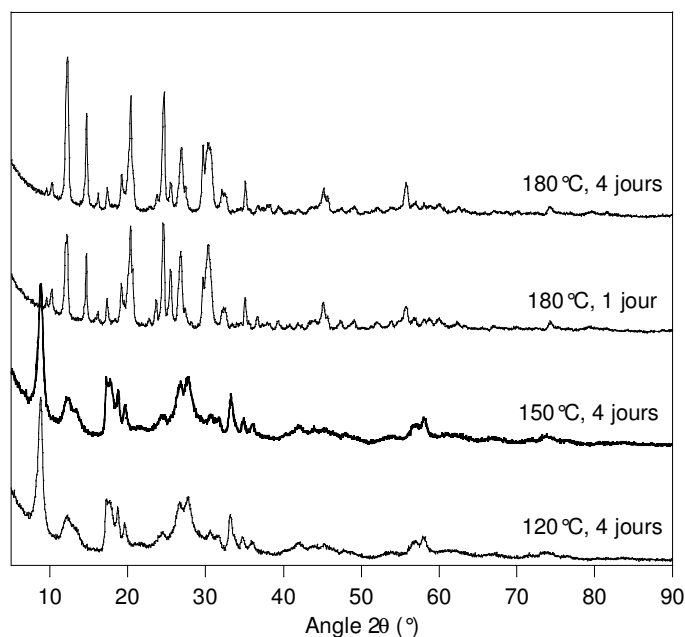
## 3.1.2 Caractérisations

Cette synthèse donne bien des produits pour lesquels le rapport P/Ti est de 1 comme le montrent les résultats du dosage élémentaire (voir Tableau 2).

T°	temps	P	Ti
120 °C	4 jours	1,05	1
150 °C	4 jours	1,05	1
180 °C	1 jour	1,04	1
180 °C	4 jours	1,06	1

**Tableau 2** : Analyse chimique élémentaire<sup>ix</sup> des poudres séchées des différents produits.

L'influence des différents temps et températures de réaction a été étudiée au travers des caractérisations structurales, c'est-à-dire des diagrammes de diffraction des rayons X (Figure 17) et des images de microscopie électronique en transmission.



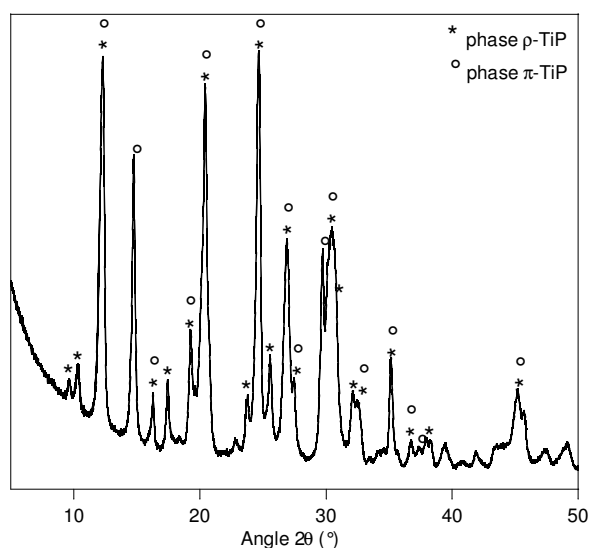
**Figure 17** : Diagramme de diffraction des rayons X<sup>x</sup> du phosphate de titane séché, synthétisé à 120 °C, 150 °C, 180 °C pendant 4 jours et à 180 °C pendant 1 jour.

Les diagrammes des produits obtenus après réactions à 120°C et 150°C sont parfaitement superposables. Le pic de plus grande intensité est à la position  $2\theta = 8,8^\circ$  soit  $d = 10,1 \text{ \AA}$ . Ce pic peut être rapproché de celui caractéristique de la phase notée 9,9 Å par Y. Berezniki *et al.* [34]. Les autres pics de ces deux diagrammes ont les mêmes positions que

<sup>ix</sup> Effectuée au service central d'analyse du CNRS, Vernaison.

<sup>x</sup> Les diagrammes ont été réalisés sur poudre sur un diffractomètre Philips avec anode de cuivre :  $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1,54 \text{ \AA}$  en configuration Bragg-Brentano.

ceux du diagramme présentés dans [34]. Cependant les intensités ne sont pas identiques et nos diagrammes présentent des pics élargis et moins bien résolus que ceux du diagramme de Berezniki *et al.* Ces derniers ont obtenu cette phase à partir d'un mélange d'acide phosphorique 2 M et de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  chauffés à reflux à 130 °C pendant deux semaines. Ils ont identifié le produit comme ayant la formule chimique :  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Cependant, le diagramme n'est pas indexé. Bien que les diagrammes soient similaires, il est difficile de conclure que les produits obtenus à 120 °C et à 150 °C sont identiques à celui isolé par Berezniki *et al.* En revanche, ces deux produits présentent des diagrammes très différents de ceux obtenus pour les produits synthétisés à 180 °C pendant 1 ou 4 jours. Ces produits présentent des diagrammes de diffraction contenant les mêmes pics (aux mêmes positions) mais avec des intensités relatives différentes. Dans le cas du produit n'ayant réagi qu'un jour, la phase  $\rho$ -TiP semble privilégiée au détriment de la phase  $\pi$ -TiP.



**Figure 18 :** Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de phosphate de titane synthétisé à 180 °C pendant 4 jours.

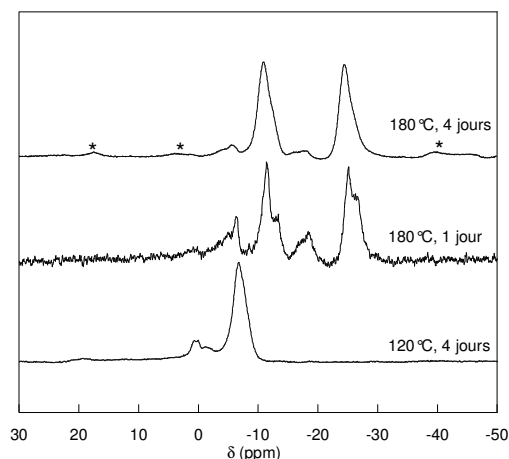
Ce diagramme, qui est détaillé dans la Figure 14, montre un mélange de phases, comprenant au moins les phases  $\pi$ -TiP et  $\rho$ -TiP dont il est difficile de déterminer les quantités exactes. Il est possible qu'une troisième phase soit présente en moindre quantité.

*En conclusion, les diagrammes de diffraction des rayons X ont montré que les phases  $\pi$  et  $\rho$  ne se forment pas avant 180 °C (ou du moins pas avant une température comprise entre 150°C et 180°C). La température de réaction a donc une grande influence sur la synthèse. En*



revanche, à 180°C, il se forme rapidement une première phase qui se transforme en une autre phase aux temps plus longs.

- RMN  $^{31}\text{P}$



**Figure 19 :** Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique à 4 kHz du phosphate de titane obtenu par chauffage à 180°C pendant 4 jours et à 15 kHz du phosphate de titane obtenu par chauffage à 120 °C pendant 4 jours et à 180 °C pendant 1 jour. Les bandes de rotation, qui sont visibles uniquement sur le spectre enregistré à 4 kHz sont repérées par une étoile.

La Figure 17 montre le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  des produits traités à 120 °C pendant 4 jours puis à 180 °C pendant 1 ou 4 jours. Le produit traité à 150 °C étant identique au « 120°C », il n'a pas été étudié davantage. Dans le produit obtenu à 120 °C, on observe un signal majoritaire localisé à -7 ppm qui peut être évidemment associé au diagramme de rayons X obtenu pour cette température. Après traitement à 180 °C pendant un jour, on obtient deux familles de signaux. Une première famille avec des pics majoritaires à -6 ppm et -18 ppm qui disparaît après un traitement de quatre jours et laisse uniquement une famille de deux pics d'intensités identiques à -11,5 ppm et -25 ppm. Ce dernier déplacement peut être rapproché de celui observé par C. Schmutz [38] dans le réseau de phosphate de titane  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  qui est de -27 ppm. Ce déplacement chimique est attribué à une espèce analogue à une espèce  $\text{Q}^4$  lié à des titanes ( $^{xi}$ ). Cependant, nous sommes ici en présence d'une famille de deux pics et d'après l'analyse RX, il s'agit de la phase  $\pi$ -TiP dans laquelle le phosphore existerait sous deux environnements différents. La différence d'environnement peut provenir soit d'une

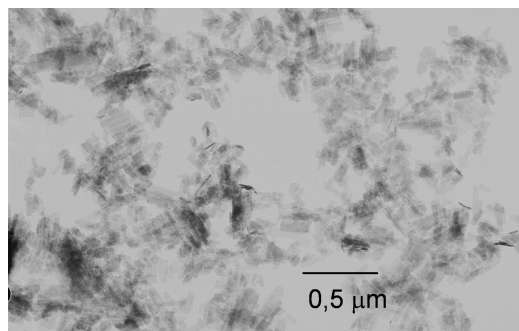
<sup>xi</sup> Cette nomenclature a été définie pour les silicates identifiés en RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Ainsi la lettre M, D, T ou Q définit le nombre de liaison Si-O (M pour une, D pour deux etc.) autour de l'atome de silicium considéré, les autres liaisons étant le plus souvent des liaisons Si-R où R est un groupe alkyle. Le chiffre en exposant définit le nombre de liaisons Si-O-Si. Ainsi une espèce  $\text{Q}^4$  est une espèce  $\text{Si}(\text{O-Si})_4$ . Dans le cas qui nous intéresse l'espèce  $\text{Q}^4$  est une espèce  $\text{P}(\text{O-Ti})_4$ .

différence de sites cristallographiques mais surtout d'une différence de premiers voisins (connectivité). Poojary et Bortun [35-36] ont montré par détermination de la structure que le phosphore existe avec la même connectivité,  $\text{O-P-(O-Ti)}_3$  dans deux sites cristallographiques différents : les longueurs de liaisons et les angles dans le tétraèdre autour du phosphore sont différents. Cela étant, les différences de conformation sont faibles et ne justifient pas une telle différence de déplacement chimique.

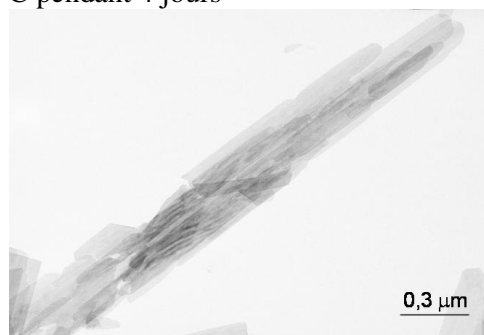
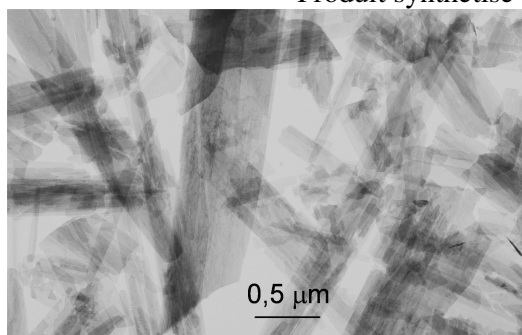
Longueurs de liaisons en Å	P1-O1	1.497(7)	P1-O2	1.511(7)
	P1-O3	1.615(6)	P1-O4	1.521(7)
	P2-O5	1.532(7)	P2-O6	1.493(6)
	P2-O7	1.579(7)	P2-O8	1.546(7)
Angles en °	O-P1-O	105.2(5)–113.5(5)		
	O-P2-O	103.8(5)–115.4(6)		

**Tableau 3 :** Longueurs de liaisons et angles dans les tétraèdres de phosphore déterminés par Poojary *et al.* [36] pour le composé  $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  compte tenu des notations adoptées dans la Figure 19.

- Microscopie électronique en transmission :



Produit synthétisé à 150°C pendant 4 jours



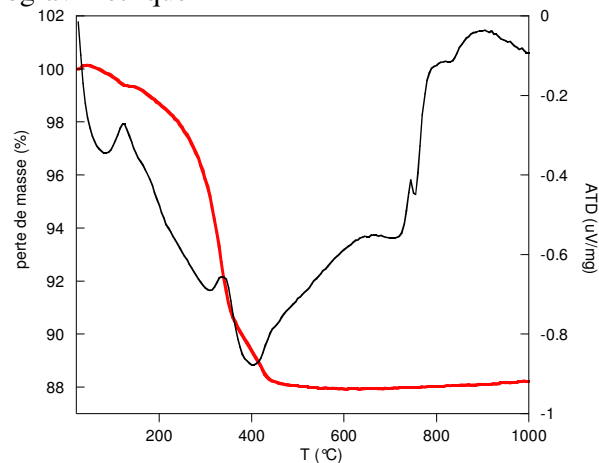
Produit synthétisé à 180°C pendant 4 jours

**Figure 20 :** Images de microscopie électronique en transmission.

La microscopie électronique en transmission présentée sur Figure 20 montre des plaquettes nanométriques. Les plaquettes obtenues à 180°C sont plus grosses et plus allongées. Elles ont une largeur de 250 nm et 500 nm pour plusieurs microns de long. On ne

voit dans ces clichés qu'un seul type d'objet alors qu'on aurait pu en attendre deux au vu des diagrammes de rayons X et des spectres RMN  $^{31}\text{P}$ .

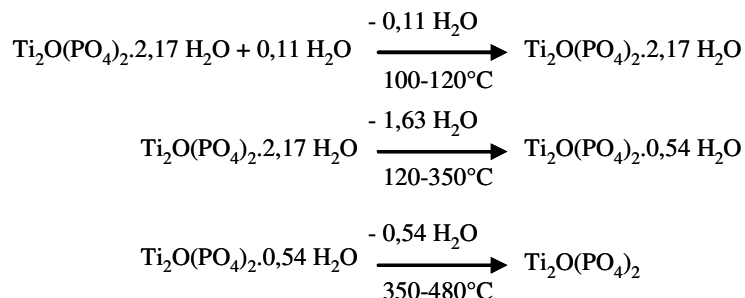
- Analyse thermogravimétrique



**Figure 21 :** Analyse thermogravimétrique du phosphate de titane séché, synthétisé à 180 °C pendant 4 jours.

L'analyse thermogravimétrique différentielle, présentée sur la Figure 21, montre trois pertes de masse. La première perte de masse a lieu entre la température ambiante et 120°C. Elle est peu importante (0,6%) et correspond au départ de l'eau physisorbée et des -OH de surface. Le produit se déshydrate ensuite en deux étapes qui correspondent à la perte de l'eau de constitution. La première étape a lieu entre 130 °C et 350 °C, elle correspond à la perte de 8,6% de la masse. La deuxième a lieu entre 350 °C et 480 °C et correspond à la perte de 2,8% de la masse. A 500 °C, le produit obtenu est le  $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  déshydraté, de masse molaire 302 g/mol.

Le bilan de cette analyse thermogravimétrique peut alors s'écrire de la manière suivante :



Au-delà de 500 °C, le produit se décompose vraisemblablement en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ .

Le produit synthétisé à 180 °C pendant une journée présente la même analyse thermogravimétrique exactement. D'après l'ATG, le produit pourrait donc s'écrire  $\text{Ti}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$  si l'on considère que 0,54 correspond à une demi molécule d'eau par formule

chimique  $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ . On devrait pouvoir faire la différence entre les deux formules en faisant la spectroscopie Infra Rouge de ce produit (en vérifiant la présence ou non de la vibration de déformation  $\delta (\text{H}_2\text{O})$ ) ou en cherchant des protons échangeables au-delà de pH 6 (présence de fonctions Ti-OH).

### 3.1.3 Conductivité

Les mesures de conductivité sur ces produits ont été décevantes car elles n'ont tout simplement pas été possibles. En effet, ces poudres sont dures et ne se compactent pas à froid. Ces produits ne seraient intéressants à utiliser que comme charges éventuelles dans des nanocomposites avec des polymères conducteurs. Malheureusement, ce projet n'a pas eu le temps d'être concrétisé.

## 3.2 Nanotubes de phosphates de cérium

Les phosphates de cérium sont largement étudiés depuis la fin des années soixante en commençant par les travaux d'Alberti [39-40] et ceux de Clearfield [41-42-43]. A l'instar des autres phosphates de métaux de valence IV (Ti, Zr), ces phosphates sont de bons échangeurs cationiques et permettent l'intercalation d'amines. Ils ont notamment des applications de type conduction protonique.

Les phosphates de cérium (IV) hydratés de formules  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  sont de bons candidats pour la conduction protonique [44] et présentent une structure fibreuse mais la nature chimique de la surface de ces fibres est encore mal déterminée. Plus récemment, les travaux de Tang *et al.* [46] qui ont mis en évidence une forme de « nanotubes » pour ces produits leur ont donné un regain d'intérêt.

### 3.2.1 Synthèse

- Préparation du mélange de départ :

La synthèse de ces phosphates de cérium se fait à partir de sulfate de cérium (IV) et d'acide phosphorique.

- la solution de sulfate de cérium (IV) est préparée en ajoutant 3,86 g de sulfate de cérium à 200 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,5 mol/L. Mais le sulfate de cérium se dissout plus facilement dans l'acide sulfurique concentré. On commence donc par faire une solution

d'acide sulfurique concentrée en ajoutant 5,6 mL de cet acide à 50 mL d'eau. On lui ajoute ensuite le sulfate de cérium. La solution ainsi obtenue est agitée puis on ajoute les 150 mL d'eau restant. Cette solution est agitée fortement pendant une nuit afin que le sel soit entièrement dissous.

- la solution d'acide phosphorique à 6 mol/L est préparée en diluant 40,5 mL d'acide phosphorique 85% dans 100 mL d'eau.

La solution de sulfate de cérium est ajoutée goutte à goutte pendant une heure à la solution d'acide phosphorique sous agitation mécanique forte. Dès l'addition, on observe la formation d'un précipité jaune.

- Chauffage

La solution est ensuite chauffée pendant un temps et une température variables. Les températures suivantes ont été choisies : 60 °C, 80 °C, 95 °C. Dans ces cas là, les solutions sont chauffées au bain-marie, sous la pression atmosphérique.

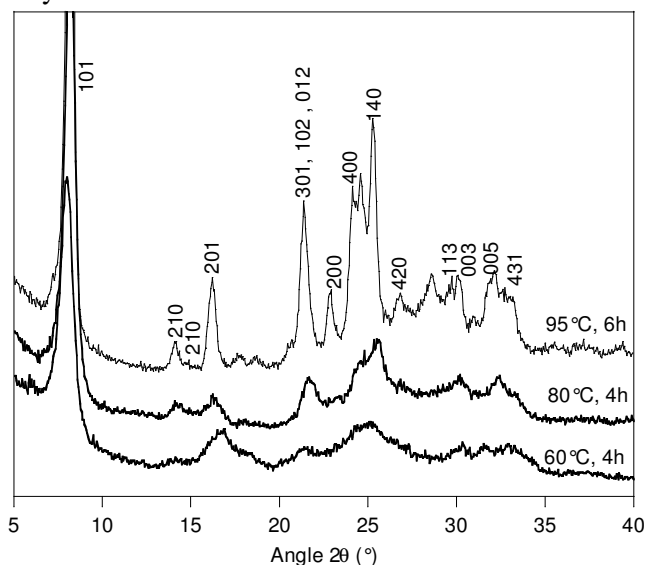
Des températures supérieures ont été également essayées, en plaçant le mélange de départ en autoclave. Mais les produits obtenus, non colloïdaux et très bien cristallisés n'ont pas été identifiés et nous ne nous sommes pas intéressés à ceux-ci.

Le précipité est ensuite filtré sur Büchner et le produit obtenu, qui ressemble à de la cellulose, est séché dans une étuve à 40 °C. Il est ensuite équilibré dans un dessiccateur à température ambiante en présence d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium saturée qui fixe le taux d'humidité à 80 % [45].

Les produits ainsi obtenus forment une sorte de feuille de papier souple et non cassante.

## 3.2.2 Caractérisations

- Diffraction des rayons X



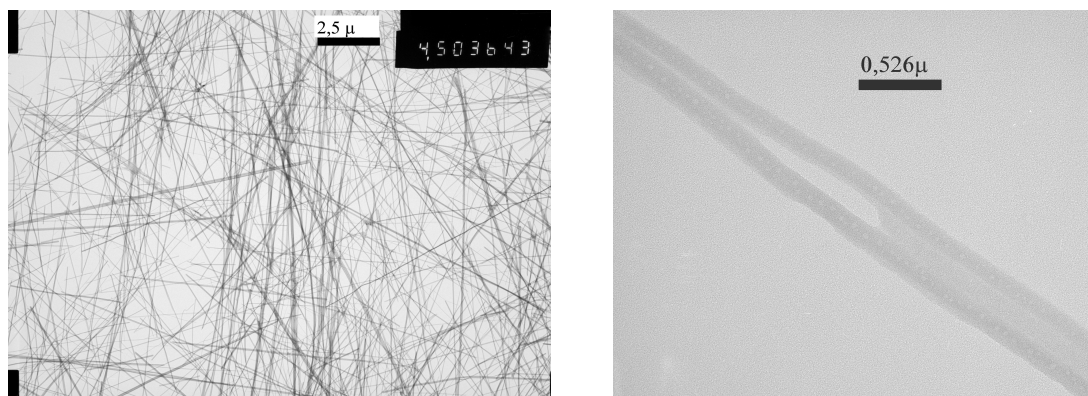
**Figure 22 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des produits obtenus par chauffage à différentes températures : 60 °C pendant 4h, 80 °C pendant 4 h et 950 °C pendant 6 h, séchés puis équilibrés.

Le premier pic à  $2\theta = 7,9^\circ$  est très intense. Il correspond à une distance inter réticulaire de 1,12 nm, indiquant une structure en feuillets. Le produit le mieux cristallisé est le produit obtenu par chauffage à 95°C pendant 6h. Bien que la structure exacte reste indéterminée, les pics peuvent être indexés par un réseau orthorhombique qui avait été proposé par Tang *et al.* [46] avec les paramètres de maille  $a = 1,494$  nm,  $b = 1,436$  nm et  $c = 0,906$  nm.

$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	Indexation
8,2	10,7	101
14,2	6,2	210
16,3	5,5	201
21,5	4,1	301, 102, 012
22,9	3,9	200
24,1	3,7	400
25,4	3,5	140
27,0	3,3	420
30,2	2,9	113, 003
32,1	2,8	005
33,4	2,7	431

**Figure 23 :** Indexation des pics dans un réseau orthorhombique du diagramme de rayons X du produit synthétisé à 95 °C pendant 6 heures.

- Microscopie électronique en transmission



**Figure 24 :** Microscopie électronique en transmission du phosphate de cérium séché obtenu par chauffage à 95 °C pendant 6 h.

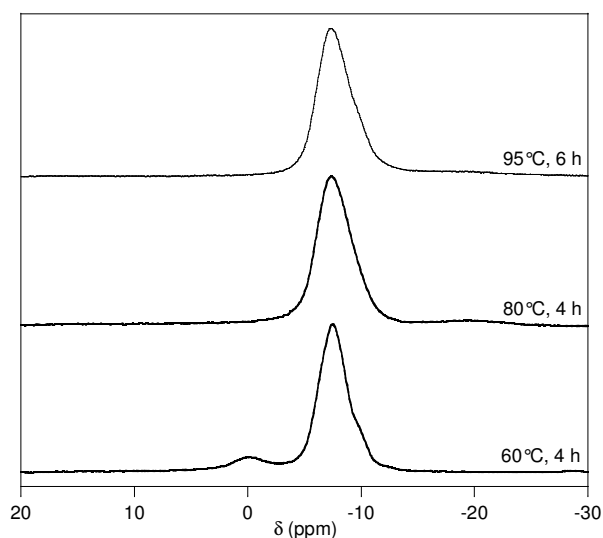
La structure fibreuse apparaît bien sur les clichés de microscopie électronique en transmission présentés sur la Figure 24. Ces fibres ont plusieurs micromètres de long pour un diamètre d'une centaine de nanomètres.

L'image de droite montre une fibre isolée. Le contraste est plus important sur les bords de la fibre, ce qui peut faire penser que ces fibres sont creuses. Elles peuvent donc être soit des nanotubes ou bien des plaquettes enroulées. Ceci est en accord avec les observations de C. Tang *et al.* [46] qui ont montré que ce type de synthèse permettait d'obtenir des « nanotubes » à partir d'une température de synthèse de 100 °C.

En fait une telle morphologie peut provenir de l'enroulement de plans de Ce et de plans de phosphates sur eux-mêmes. Un misfit entre ces plans engendre soit une structure en tôle ondulée soit une structure en fibre enroulée à l'instar du misfit plan Mg / SiO<sub>4</sub> dans l'amiante.

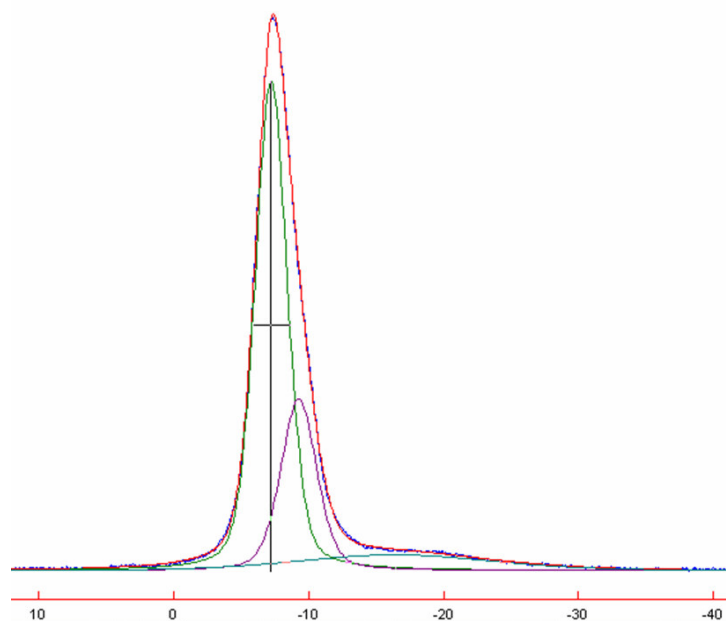
- RMN <sup>31</sup>P :

Les spectres RMN du phosphore ont été réalisés sur un spectromètre Brüker MSL 360, avec une sonde MAS Brüker permettant de tourner à l'angle magique jusqu'à 15 kHz. Dans ce champ, le <sup>31</sup>P résonne à 145 MHz.



**Figure 25 :** Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du phosphate de cérium obtenu par chauffage à 80 °C pendant 4 h. Le spectre a été réalisé en rotation à l'angle magique à 15 kHz.

Les pics des trois spectres ont été modélisés à l'aide du logiciel Dm-Fit 2005 [47]. Il faut toujours 3 pics, qui ont des proportions variables, pour modéliser les spectres de ces produits. Un exemple de ces modélisations est donné sur la Figure 19.



**Figure 26 :** Spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  du produit synthétisé à 95 °C pendant 6 heures, avec les pics modélisés à l'aide du logiciel Dm-Fit 2005.

Dans les trois cas, le pic principal est en fait la somme de deux contributions. Une première contribution, la plus importante, est un pic vers -7 ppm. La deuxième contribution



est un pic de moindre intensité en général qui se trouve entre -8,5 et -10 ppm. Ceci donne probablement une structure complexe pour le phosphate de cérium.

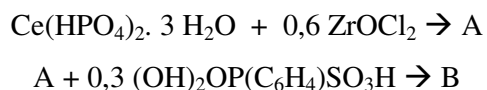
### 3.2.3 Greffage

#### 3.2.3.1 Méthode

Les conductivités des phosphates de cérium étant faibles (voir paragraphe 3.2.4), nous avons cherché à fonctionnaliser ces fibres. Des essais préliminaires de greffage ont été effectués sur ces phosphates de cérium. Le phosphate de cérium utilisé est celui synthétisé par réaction à 80 °C pendant 4 h. La méthode suivie a consisté simplement en l'ajout d'une solution d'acide phosphonique à la solution de phosphate de cérium. Trois types d'essais ont été effectués avec l'acide phosphonoacétique et avec l'acide sulfophénylphosphonique, le premier par réaction à température ambiante, le second en chauffant à reflux à pression atmosphérique, le troisième en autoclave. Les deux premiers types de greffage sont restés infructueux. En effet, les spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  des produits greffés sont strictement identiques à ceux du produit de départ. Si un acide était greffé, un ou plusieurs pics supplémentaires seraient apparus. Le troisième type de greffage a entraîné la dissolution et la recristallisation du produit en une phase différente de la phase initiale.

Si le greffage a été infructueux, cela peut vouloir dire que la surface se termine par des groupements P-O-H qui formeront plus difficilement une liaison P-O-P qu'une liaison Ce-O-P<sup>xii</sup>. Nous avons donc essayé de greffer non pas des anions phosphonates mais des cations qui servent de relais ou d'agents de couplage. On commence donc par introduire une solution de chlorure de zirconyle qui va permettre si cela marche de former une liaison P-O-Zr-OH, sur laquelle il devrait être possible de former une autre liaison Zr-O-P permettant de greffer un acide phosphonique.

Le greffage se fait donc en deux étapes :



---

<sup>xii</sup> La liaison Ce-O-P se forme facilement en milieu acide et à température ambiante voir paragraphe 2.1.3.

1) L'addition de chlorure de zirconium à température ambiante n'aboutit à aucun résultat. Le greffage est donc fait de la manière suivante :

24 mL d'une solution de chlorure de zirconyle à  $5.10^{-2}$  mol/L sont ajoutés à 40 mL de solution de phosphate de cérium obtenue à 80 °C pendant 4 h et de concentration  $5.10^{-2}$  mol/L.

Le mélange est chauffé à 60 °C pendant 4 heures. Le produit obtenu en fin de réaction est purifié par deux cycles de centrifugations à 11000 trs/min pendant 1 heure. Ces centrifugations permettent d'éliminer l'excès de chlorure de zirconyle éventuel qui pourrait ensuite précipiter lors de l'addition de l'acide phosphonique et qui risquerait de former un précipité de phosphonate de zirconium.

La présence de zirconium est donc confirmée par l'analyse élémentaire (voir Tableau 4).

2) La deuxième étape consiste en l'ajout d'un acide phosphonique, ici nous avons choisi l'acide sulfophénylphosphonique (ASPP). 110 mg d'ASPP dilués dans 20 mL d'eau distillé sont ajoutés à la solution issue de l'étape précédente. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. Le produit obtenu est finalement filtré et lavé à l'eau distillée.

Le greffage est mis en évidence par analyse élémentaire dont les résultats sont les suivants :

Elément	Ce	P	Zr	C
Avant Greffage	1	2,10	-	-
Etape 1	1	1,86	0,89	-
Etape 2	1	1,40	0,09	2,6

**Tableau 4 :** analyse chimique élémentaire de la poudre de phosphate de cérium traité au chlorure de zirconyle.

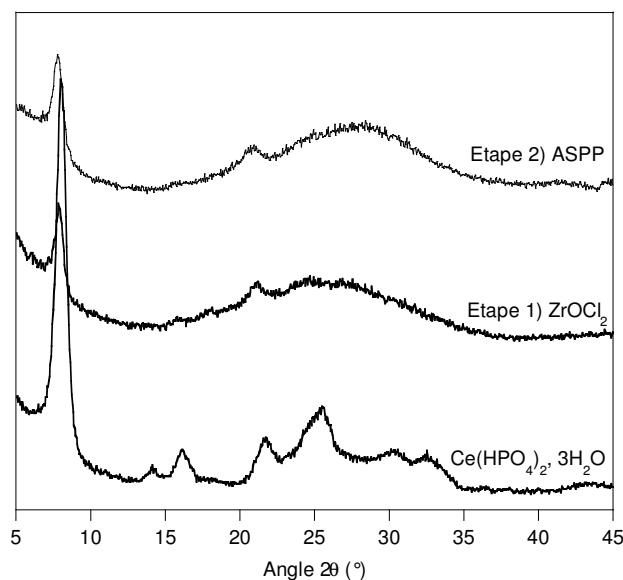
On observe que les rapports P/Ce et Zr/Ce ont diminué au cours de l'étape 2 ce qui implique une dégradation du produit par élimination d'un phosphate de zirconium.

Ainsi, si on a effectivement réussi à greffer de l'ASPP à la surface des fibres via un relais assuré par un zirconium, la quantité greffée reste très faible. En effet, on peut estimer que l'ASPP est capable de fournir deux protons acides (l'un provenant de la fonction -POH libre et l'autre provenant de la fonction sulfonate -SO<sub>3</sub>H) par molécule. Or il y a 6 carbones par molécule d'ASPP (élément dosé), donc le nombre maximal de protons acides provenant de l'ASPP que l'on peut espérer par cérium au vu des résultats du dosage élémentaire est de 0,86 H<sup>+</sup>/Ce. Cette quantité reste faible étant donné qu'avant greffage il y a deux protons par cérium même s'ils ont une acidité moindre puisqu'ils proviennent de fonctions POH.

Les trois produits : avant greffage, après la première étape et après la deuxième étape sont tous les trois des produits qui sont faciles à filtrer sur filtre millipore et qui donnent des « papiers » après séchage à l'air.

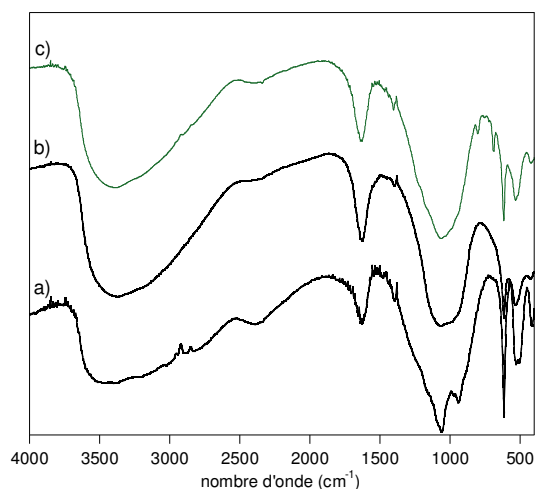
### 3.2.3.2 Caractérisations des produits greffés

Les trois produits cités précédemment ont été caractérisés par différentes méthodes afin de déterminer si le greffage a fonctionné ou non.



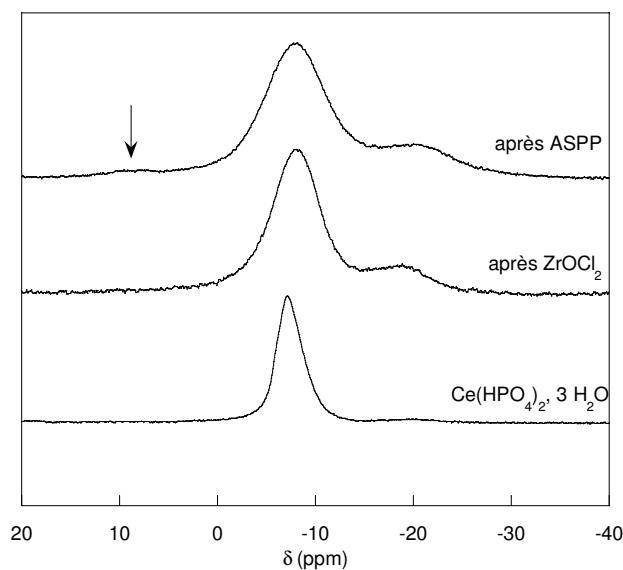
**Figure 27 :** Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate de cérium  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  synthétisé à  $80^\circ\text{C}$  pendant 4 heures utilisés pour le greffage, du produit issu de l'étape de greffage au chlorure de zirconyle, du produit issu de l'étape de greffage à l'ASPP. Les produits ont été directement analysés sous forme de « papiers ».

Les diagrammes de diffraction des rayons X comparatifs, présentés sur la Figure 27, montrent que l'ajout de chlorure de zirconyle entraîne une perte de la structure interne des fibres de phosphate de cérium associé à la dégradation observée dans la variation de composition chimique.



**Figure 28 :** Spectres Infra Rouge en transmission des produits a)  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  synthétisé à 80 °C pendant 4 heures utilisés pour le greffage, b) du produit issu de l'étape de greffage au chlorure de zirconyle et c) du produit issu de l'étape de greffage à l'ASPP. Les poudres issues du broyage des « papiers » sont pastillées dans du KBr pour être analysées.

Dans les trois cas, les bandes caractéristiques des phosphates sont présentes vers  $1050 \text{ cm}^{-1}$ . On voit dans le produit final, ayant subi les deux traitements successifs, une variation de la structure de la raie Infra Rouge des phosphates.



**Figure 29 :** Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique à 15 kHz des produits  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  synthétisé à 80 °C pendant 4 heures utilisés pour le greffage, du produit issu de l'étape de greffage au chlorure de zirconyle et du produit issu de l'étape de greffage à l'ASPP.

Le pic principal à -7 ppm est toujours présent même après les différents traitements. Après le traitement au chlorure de zirconyle, le pic à -20 ppm qui était très faible dans le spectre du produit de départ a augmenté. Ce pic peut correspondre à un analogue de  $\text{Q}^3$  c'est-

à-dire une espèce dans laquelle le phosphore est entouré de trois liaisons P-O-M avec une ou deux liaisons P-O-Ce et une ou deux liaisons P-O-Zr. Avant le greffage, il pouvait également y avoir des analogues de  $Q^3$  avec trois liaisons P-O-Ce mais en moindre quantité, la stoechiométrie du produit (dans lequel il y a deux phosphores par cérium) ne favorisant pas la formation de ce type d'espèce. Il est donc assez logique de voir ce pic croître par ajout de chlorure de zirconyle.

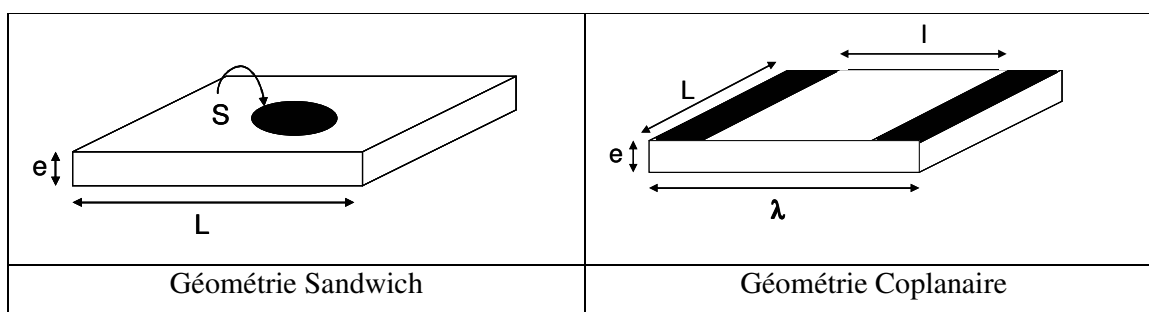
L'ajout d'ASPP n'entraîne pas l'augmentation du pic à -20 ppm mais en revanche, on constate l'apparition d'un pic à 10 ppm de faible intensité (il a été marqué d'une flèche sur la Figure 29) mais caractéristique d'une espèce M-O-PO(OH)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H avec M = Ce ou Zr (voir chapitre 1, paragraphe 2.2.1, Figure 18). L'ASPP est donc bien greffé aux fibres par l'intermédiaire du zirconium mais en très faible quantité comme l'avaient montré les dosages élémentaires.

Nous n'avons pas jugé que ces résultats étaient suffisamment convaincants pour continuer des caractérisations sur ces produits greffés.

### 3.2.4 Mesures de conduction protonique

La conductivité protonique n'a été mesurée que sur les produits non greffés, le greffage étant resté peu concluant. Les produits obtenus se présentant sous forme de papier souple, il est facile de découper un morceau de géométrie voulue afin de mesurer la conduction directement sur les échantillons. Il n'est pas nécessaire de procéder à un pastillage comme pour les poudres. Deux types de géométrie ont été réalisés :

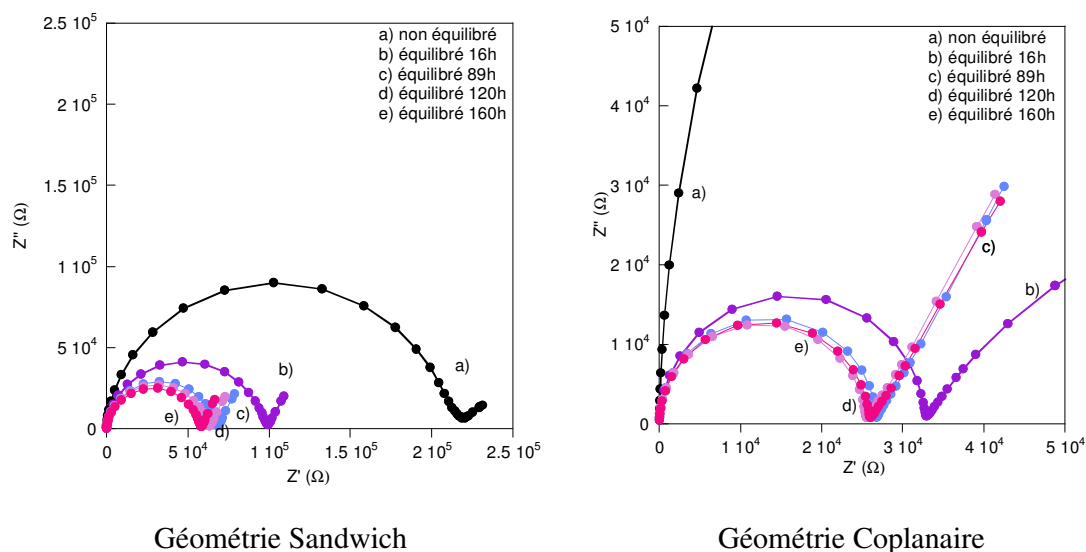
- Une géométrie dite « sandwich » : qui consiste à placer les électrodes sur les faces supérieures et inférieures de l'échantillon. Ces électrodes sont déposées par évaporation d'or.
- Une géométrie dite « coplanaire » : les deux électrodes sont placées sur la même face de l'échantillon et sont espacées d'une distance  $l$  (zone masquée pendant l'évaporation d'or).



**Figure 30 :** Représentation des deux types de géométrie utilisée pour mesurer la conductivité des phosphates de cérium. Les zones noires sont les électrodes.

Les deux types d'échantillon ont été mesurés tels quels mais l'évaporation d'or permettant de déposer les électrodes se fait sous vide. Les échantillons sont donc peu hydratés. Ils seront donc équilibrés avec une solution d'acide sulfurique telle que le taux d'humidité soit de 70%. La conductivité évolue effectivement avec le temps d'équilibration. Les diagrammes d'impédance complexe, présentés sur la Figure 31, montrent que la conductivité augmente (la résistance diminue) avec le temps d'équilibration. Au-delà de 160 heures, elle se stabilise et nous obtenons les valeurs de conductivité suivantes :

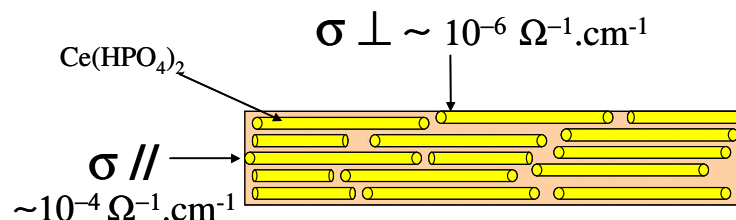
$$\sigma_{sandwich} = \sigma_{\perp} = 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1} \quad \text{et} \quad \sigma_{coplanaire} = \sigma_{\parallel} = 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$$



**Figure 31 :** Diagrammes d'impédance complexe du phosphate de Cérium IV,  $Ce(HPO_4)_2$  en géométrie sandwich et en géométrie coplanaire.

La conductivité parallèle est de deux ordres de grandeurs supérieures à la conductivité perpendiculaire. Ceci montre bien l'effet de l'anisotropie des fibres. Le mode de préparation des échantillons qui sont filtrés sous Büchner entraîne une certaine orientation des fibres. En effet, par filtration elles vont toutes se placer dans un plan horizontal tout en restant désordonnées dans ce plan (il n'y a aucune raison pour qu'elles s'alignent suivant un axe privilégié).

On peut donc représenter schématiquement l'échantillon comme suit :



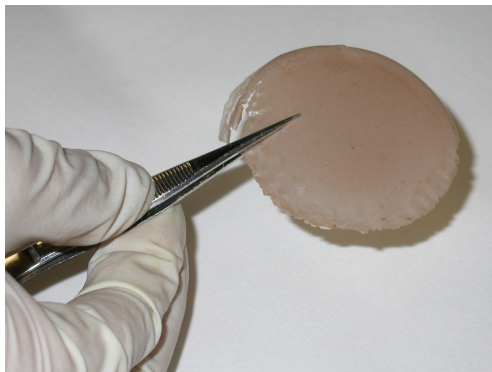
**Figure 32 :** Représentation schématique des fibres de phosphates de cérium après filtration sur Büchner.

Le chemin de conduction parallèle est plus efficace puisque le proton peut se déplacer le long d'une fibre et a moins de sauts entre fibres à effectuer que sur le chemin de conduction perpendiculaire. C'est pourquoi la conductivité parallèle est plus élevée que la conductivité perpendiculaire.

### 3.2.5 Conclusion

Nous avons synthétisé des fibres de phosphate de cérium IV, de formule  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Par ailleurs, la surface de ces fibres n'est pas non plus connue exactement. Le greffage a donc été difficile et n'a pas donné de résultats concluants. Ces fibres, de quelques micromètres de long et d'une centaine de nanomètres de diamètre, présentent une forte anisotropie qui se traduit par une grande différence entre les conductivités parallèles et perpendiculaires. La morphologie exacte de ces fibres reste difficile à déterminer. Ceci démontre bien l'effet du transport intergranulaire sur la conduction macroscopique. Un essai de dispersion de ces fibres dans un polymère neutre, le PVDF (polyvinylidène  $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ ), a montré qu'il était possible de fabriquer une membrane avec une bonne souplesse (voir Figure 33). Cependant, ce polymère est neutre du point de vue de l'acido-basicité et ne peut donc pas participer à la conduction protonique. D'autres essais ont été réalisés avec un polymère basique, très utilisé dans le domaine des piles à combustibles, le polybenzimidazole (PBI),

susceptible de participer au mécanisme de conduction. Mais les membranes obtenues sont très cassantes.



**Figure 33 :** Membrane obtenue par dispersion des fibres de phosphate de cérium dans le PVDF dans les proportions : 40 % en masse de  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$  / 60% PVDF. Les fibres et le polymère ont d’abord été dispersés dans le triéthylphosphate puis la solution obtenue est coulée dans un moule en téflon et placée à l’étuve à 100 °C pendant une nuit.

## 4 Conclusion Générale

L’étude de ces différents produits nous a permis tout d’abord de montrer que la conduction protonique de particules à surface acide est un phénomène de surface peu influencé par le cœur des particules dès lors que celui-ci permet une ionisation de fonctions hydroxyles de surface. Par ailleurs, le problème qui est retrouvé dans chacun de ses produits est le transfert intergranulaire. Même avec des objets tels que des fibres et des plaquettes dont on pouvait espérer que l’anisotropie permettrait d’améliorer ce transfert, les conductivités restent faibles et parfois difficiles à mesurer. Ainsi, ces particules minérales à surface acide ne pourront présenter une conductivité suffisante pour les applications envisagées qu’en étant utilisées comme charges dans une matrice et plus particulièrement dans un polymère actif d’un point de vue acido-basique.



## 5 Références

- [1] S. Yabe, T. Sato, "Cerium oxide for sunscreen cosmetics" Journal of Solid State Chemistry, 171, 7 (2003).
- [2] J.-Y. Chane-Ching, J.-Y. Dumousseau, "Process for producing cerium oxide particulates", US Patent 4,663,137 (1987).
- [3] J.-Y. Chane-Ching, J.-Y. Dumousseau, "Novel cerium oxide particulates", US Patent 5,017,352 (1991).
- [4] X.Yu, F.Li, X.Ye, X.Xin, Z.Xue, "Synthesis of Cerium (IV) Oxide Ultrafine Particles by Solid-State Reactions", Journal of the American Ceramic Society, 83, 964 (2000).
- [5] P.-L. Chen, I.-W. Chen, "Reactive Cerium (IV) oxide powders by the homogenous precipitation method", Journal of the American Ceramic Society, 76(6), 1577, (1993).
- [6] J.Markmann, A. Tschöpe, R.Birringer, "Low temperature processing of dense nanocrystalline yttrium-doped cerium oxide ceramics", Acta Materiala, 50, 1433, (2002).
- [7] S.Hirano, "Hydrothermal processing of ceramics", American Ceramic Society Bulletin, 66 (9), 1342, (1987).
- [8] M.Hirano, E.Kato, "Hydrothermal Synthesis of Cerium (IV) Oxide", Journal of the American Ceramic Society, 79, 777, (1996).
- [9] W.J.Dawson, "Hydrothermal Synthesis of advanced ceramic powders", American Ceramic Society Bulletin, 67, (10), 1673, (1988).
- [10] Y.C.Zhou, M.N.Rahaman, "Hydrothermal Synthesis and sintering of ultrafine CeO<sub>2</sub> powders", Journal of Material Research, 8 (7), 1680, (1993).
- [11] P.Shuk, M.Croft, "Hydrothermal synthesis and properties of Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> solid solutions", Journal of Alloys and Compounds, 303-304, 465 (2000).
- [12] D. Carrière, M. Moreau, K. Lahlil, P. Barboux, J.-P. Boilot, «Proton conductivity of colloidal nanometric zirconium phosphates », Solid State Ionics, 162-163, 185, (2003).
- [13] E.M. Levin and H.F. Mc Murdie, "Phase diagrams for ceramists", 1975 supplement, American Ceramic Society Inc. Figure 4259 (1975).
- [14] R.C. Garvie, "The occurrence of metastable tetragonale zirconia as a crystallite size effect", Journal of Physical Chemistry, 69, 1238 (1965).
- [15] R.C. Garvie, « Stabilization of the tetragonale structure in zirconia microcrystals », Journal of Physical Chemistry, 82 (2) (1978).

- [16] T. Mitsuhashi, M. Ichihara, and U. Tasuke, "Characterization and stabilization of metastable tetragonale ZrO<sub>2</sub>", Journal of American Ceramic Society, 57, 97 (1974).
- [17] M.I. Osendi, J.S. Moya, C.J. Serna and J. Soria, "Metastability of tetragonal zirconia powders", Journal of American Ceramic Society, 68 (3), 135 (1985).
- [18] M. Déschamps, B. Djuricic and S. Pickering, "Structure of zirconia prepared by homogeneous precipitation", Journal of American Ceramic Society, 78 (11) 2873 (1995).
- [19] Y. Murase, E. Kato, "Role of water vapour in crystallite growth and tetragonale-monoclinic phase transformation of ZrO<sub>2</sub>", Journal of American Ceramic Society, 66(3) 196 (1993).
- [20] Y.T. Moon, H.K. Park, D.K. Kim, C.H. Kim, "Preparation of monodisperse and spherical zirconia powders by heating of alcohol-aqueous salt solutions", Journal of American Ceramic Society, 78 (10) 2690 (1995).
- [21] E. Djurado and E. Meunier, "Synthesis of doped and undoped nanopowders of tetragonal polycrystalline zirconia (TPZ) by spray-pyrolysis", Journal of Solid State Chemistry, 141, 191 (1998).
- [22] W. Stichert and F. Schüth, "Influence of crystalline size on the properties of zirconia", Chemistry of Materials, 10, 2020 (1998).
- [23] F.C. M. Woudenberg, W.F.C. Sager, N.G.M. Sibelt, H. Verweij, "Dense nanostructured t-ZrO<sub>2</sub> coatings at low temperatures via modified emulsion precipitation", Advanced Materials, 13, 514 (2001).
- [24] C.N.R Rao, B.C. Satishkumar and A. Govindaraj, "Zirconia nanotubes", Chemical communications, 1581 (1997).
- [25] J. Joo, T. Yu, Y.W. Kim, H. M. Park, F. Wu, J.Z. Zhang, T. Hyeon, "Multigram Scale Synthesis and Characterization of Monodisperse Tetragonal Zirconia Nanocrystals", Journal of American Chemical Society, 125-21, 6553 (2003).
- [26] A. Clearfield, "Inorganic Ion Exchange Materials", CRC Press, Boca Raton FL, (1982).
- [27] C.B. Amphlett, "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier, Amsterdam (1964).
- [28] A. Clearfield, G.H. Nancollas and R.H. Blessing in "Ion Exchange and Solvent Extraction" (J.A. Marinski and Y. Marcus Eds.), Vol. 5 Dekker, New York (1987).
- [29] A. Clearfield, in "Design of New Materials" (D.L. Cocke and A. Clearfield, Eds.), Plenum, New York, (1987).
- [30] G. Alberti, in "Recent Developments in Ion Exchange" (P.A. Williams and M.J. Hudson, Eds.), Elsevier, London (1987).

- [31] A. Christensen, E.K. Andersen, I.G. Andersen, G. Alberti, N. Nielsen, M.S. Lehmann, Acta Chem. Scand. 44, 865 (1990).
- [32] G. Alberti and M. Casciola, "Layered metal<sup>IV</sup> phosphonates, a large class of inorgano-organic proton conductors", Solid States Ionics, 97, 177 (1997).
- [33] G. Alberti, U. Constantino, M. Casciola, S. Ferroni, L. Massinelli, P. Staiti, "Preparation, characterization and proton conductivity of titanium phosphate sulfophenylphosphonate », Solid State Ionics, 145, 249 (2001).
- [34] Y. Berezinski, M. Jaroniec, A.I. Bortun, D.M. Poojary, A. Clearfield, "Surface and structural properties of novel titanium phosphates", Journal of colloid and interface science, 191, 442 (1997).
- [35] A.I. Bortun, S.A. Khainakov, L.N. Bortun, D.M. Poojary, J. Rodriguez, J.R. Garcia, A. Clearfield, "Synthesis and characterization of two novel fibrous titanium phosphates Ti<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O", Chemistry of Materials, 9, 1805 (1997).
- [36] D.M. Poojary, A.I. Bortun, L.N. Bortun, A. Clearfield, "Synthesis and X-Ray powder structures of three novel titanium phosphate compounds", Journal of Solid State Chemistry, 132, 213 (1997).
- [37] A. Espina, C. Trobajo, S.A. Khainakov, J.R. Garcia, M.A. Salvado, P. Pertierra, S. Garcia-Granda, "Reaction of  $\pi$ -Ti<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O with molten alkali nitrates. Synthesis of the fibrous materials  $\pi$ -M<sub>0.5</sub>H<sub>0.5</sub>TiOPO<sub>4</sub>", Materials Research Bulletin, 37, 1381 (2002).
- [38] C. Schmutz, P. Barboux, F. Ribot, F. Taulelle, M. Verdaguer and C. Frenandez-Lorenzo, "EXAFS, Raman and <sup>31</sup>P NMR-study of amorphous titanium phosphates", Journal of Non-Crystalline Solids, 170 (3), 250 (1994).
- [39] G. Alberti, U. Constantino, F. Di Gregorio, P. Galli, E. Torracca, "Preparation and ion exchange properties of cerium (IV) phosphate of various crystallinities", Journal of inorganic nuclear chemistry, 30, 295 (1968).
- [40] G. Alberti and U. Constantino, "Recent progress in the field of synthetic inorganic exchangers having a layered or fibrous structure", Journal of chromatography, 102, 5 (1974).
- [41] R.G. Herman and A. Clearfield, "Crystalline cerium (IV) phosphates.1.Preparation and characterization", Journal of inorganic nuclear chemistry, 37, 1697 (1975).
- [42] R.G. Herman and A. Clearfield, "Crystalline cerium (IV) phosphates.2.ion-exchange characteristics with alkali-metal ions", Journal of inorganic nuclear chemistry, 38, 853 (1976).

- [43] R.G. Herman and A. Clearfield, "Crystalline cerium (IV) phosphates.3.Preparation and characterization of isomorphous phases of compound A", Journal of inorganic nuclear chemistry, 39, 143 (1977).
- [44] P. Barboux, R. Morineau and J. Livage, "Protonic conductivity in hydrates", Solid State Ionics 27, 4, 221 (1988).
- [45] R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics 56<sup>th</sup> edition", Cleveland, CRC Press, (1976) E-46.
- [46] C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, R. Ma, "Cerium phosphate nanotubes : synthesis, valence and optical properties", Angewandte Chemie International Edition, 44, 576 (2005).
- [47] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, "Modelling one- and two-dimensional Solid State NMR Spectra", Magnetic Resonance in Chemistry, 40, 70 (2002).



## **Conclusion Générale**



Le principe général qui a guidé ce travail était de construire des conducteurs protoniques en utilisant les propriétés de surfaces acides d'objets nanométriques. Ces derniers sont utilisés comme donneurs de protons et ne peuvent pas diffuser. Ils peuvent donc être considérés comme des macro-anions immobiles, ce qui permet de s'affranchir de l'effet électro-osmotique. Le travail de thèse de David Carrière, auquel celui-ci fait suite, avait mis en évidence la possibilité d'utiliser des nanoparticules d'oxyde de zirconium en modifiant leur surface avec des phosphonates pour obtenir des matériaux qui ont une conductivité protonique prometteuse. Cette modification de surface se fait par greffage d'un acide fort tel qu'un acide sulfonique. Le greffage d'une molécule rigide, comme l'acide sulfophénylphosphonique en comparaison à celui d'une molécule se réorientant facilement comme l'acide phosphorique, avait suggéré le rôle que peut avoir la réorientation des molécules dans le mécanisme de diffusion du proton. La nécessité de trouver des conducteurs protoniques stables vis-à-vis de l'humidité nous aussi orientés vers une optimisation des chemins de conduction mais ce sujet n'a pas pu être abouti.

## **1 Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules de zircone**

Nous avons choisi de réutiliser la synthèse de nanoparticules de zircone mise au point par D. Carrière. En effet, les particules obtenues par cette voie hydrothermale réunissent les qualités essentielles recherchées : elles ont une surface spécifique importante notamment en solution, elles sont bien cristallisées et seront donc stables au greffage en milieu acide et leur surface acide est facilement greffable par des phosphonates ou des sulfophosphonates. Ces particules sont composées de grains primaires de 5 nm agrégés en ovoïdes d'une soixantaine de nanomètres mais cela n'est pas limitant du point de vue du greffage puisqu'on greffe l'équivalent de la surface de particules de 5 nm individualisées.

Nous avons donc voulu mettre l'accent sur le greffage d'un acide sulfonique à chaîne plus souple permettant donc une rotation plus aisée du greffon. L'acide sulfodifluorométhylphosphonique a donc été synthétisé pour ce travail car il ne diffère de l'acide sulfophénylphosphonique que par le groupement central : le  $\text{CF}_2$  a remplacé le phényle. D'un point de vue de l'acidité, les effets inducteurs forts des fluors ne peuvent qu'augmenter l'acidité de la tête sulfonique. Par ailleurs cette molécule doit évidemment avoir une meilleure rotation, ce que le groupement phényle limitait fortement. Cependant, le greffage de cette molécule d'ASFP s'est révélé assez difficile. La forte acidité de la molécule



finit par devenir une entrave à un greffage complet assurant la couverture de la surface. Par ailleurs, cette molécule n'est pas très stable et nous avons notamment envisagé un clivage possible au niveau de la liaison P-C qui est suggéré par les analyses chimiques élémentaires et thermogravimétriques. Ainsi, nous n'avons pu obtenir qu'une surface de zircone partiellement recouverte de greffons ASFP et encore partiellement complexée par les acétates issus du milieu de synthèse des particules.

Enfin, une étude de la porosité de la poudre de zircone greffée, de l'isotherme d'adsorption d'eau de cette poudre et de la diffusion de l'eau au sein de la poudre a permis d'appréhender le comportement de l'eau dans la poudre et notamment d'avoir une vision plus pertinente de l'influence de l'eau selon l'humidité relative avec laquelle la poudre a été équilibrée. Ainsi, cette poudre présente une forte porosité (environ 50%) qui est au moins composée d'une porosité entre grains primaires et d'une porosité entre agrégats. La taille et la forme des pores sont également complexes et pourraient constituer un obstacle à la diffusion de l'eau dans la poudre. De plus, l'eau confinée dans ces pores nanométriques va voir ses propriétés physiques fortement modifiées, en particulier sa température de solidification ou la nature de sa diffusion. Nous avons pu observer différents cas de figures selon l'humidité relative avec laquelle est équilibrée la poudre. Dans un premier temps, l'eau va s'adsorber à la surface des particules, formant quelques monocouches. Puis nous allons avoir un remplissage progressif de la porosité jusqu'à arriver à la saturation de la porosité qui intervient dès une humidité relative d'environ 70%. Ceci a un impact considérable sur les phénomènes de diffusion qui de surfaciques peuvent devenir volumiques.

Les mesures de conductivité protonique restent toutefois décevantes et semblent limitées par le transfert de protons intergranulaire. Cependant, il faut montrer que la difficulté réside surtout dans ces joints de grains et qu'au niveau local la diffusion de proton est efficace. L'étude de la dynamique de protons par RMN  $^1\text{H}$  nous a permis de vérifier cette propriété.

## **2 Dynamique des protons à la surface des nanoparticules**

L'un des enjeux de l'étude de ce type de système est de s'affranchir de l'eau et donc d'obtenir des systèmes secs viables. Nous avons donc concentré nos efforts sur l'étude de la poudre anhydre de zircone greffée à l'ASFP. La difficulté de cette étude réside dans la complexité de ce matériau. D'une part, il contient différents types de protons dont certains

sont acides, échangeables et donc susceptibles de bouger tandis que d'autres sont fixes et non échangeables. La quantification exacte des protons de chaque type n'est pas évidente notamment en ce qui concerne les protons des fonctions hydroxyles de surface. De plus, les distances exactes entre protons et entre protons et fluor sont difficiles à évaluer précisément.

Une étude spectrale qui consiste à modéliser les formes et les largeurs de raies permet d'obtenir des informations. Les formes de raies sont différentes des formes conventionnelles mais caractéristiques d'un ensemble de spins dilués distribués sur une surface. Le mouvement ne peut donc qu'être de nature surfacique. Les largeurs de raies ont montré que même à haute température le couplage dipolaire n'était pas moyenné à zéro mettant en évidence l'anisotropie du système. A très basse température (120 K), la raie devient gaussienne et de largeur fixe. Il n'y a plus de mouvement et la largeur de raie permet d'évaluer des distances entre protons dans le réseau rigide qui correspondent aux distances entre greffons.

Dans un second temps, des mesures de temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  et spin-spin  $T_2$  du proton ont été effectuées sur le produit anhydre. Ces temps sont très courts pour les protons échangeables (respectivement 50 ms et 160  $\mu$ s à température ambiante). Une modélisation de l'évolution de l'efficacité de relaxation spin-réseau ( $1/T_1$ ) en fonction de la température dans l'hypothèse d'un mouvement de rotation permet d'accéder à des paramètres clés tels que des seconds moments qui sont reliés à des distances minimales d'approches entre protons. L'énergie d'activation peut être calculée à partir de cette modélisation mais aussi à partir de celle de l'évolution des largeurs de raies en fonction de la température. Comme l'évolution des  $T_2$  ne peut pas s'interpréter à l'aide d'un modèle de rotation simple, cela veut dire qu'il existe des fluctuations basses fréquences et nous avons donc étudié la relaxométrie.

L'expérience de relaxométrie présente des profils qui sont la preuve qu'il existe un mouvement de nature translationnelle à la surface des particules même dans le produit anhydre. La modélisation de ce profil à l'aide d'une fonction originale donne accès à des temps caractéristiques, dont l'un correspond à des phénomènes moléculaires (typiquement des sauts de protons entre sites ou des transferts assistés par rotation) et l'autre à un temps d'échappement. La distance correspondant à ce temps d'échappement est de l'ordre de grandeur de la taille entre les agrégats. Ce résultat, même s'il est accompagné de différentes hypothèses dans les calculs, montre que la translation à la surface des agrégats est efficace et que la diffusion est limitée par le temps d'échappement. Ainsi l'étape limitante est bien le transfert intergranulaire comme le laissait présager les valeurs de conductivité protonique.

Les produits hydratés ont un comportement différent. Les raies RMN s'affinent et leur forme évolue progressivement vers un profil lorentzien qui peut être attribué à un mouvement

3D dans un liquide confiné. La relaxométrie de ces produits donne des profils avec des pentes différentes qui peuvent être interprétées en particulier comme des boucles de diffusion avec un retour à la position et à l'orientation de départ.

Enfin, le produit greffé à l'acide phosphonique présente un comportement très analogue de celui du produit greffé à l'ASFP.

### **3 Synthèses de nano-objets**

La synthèse de nanoparticules d'oxyde de cérium greffées avec des acides phosphoniques a montré que le cœur des particules avait peu d'influence sur les propriétés de transport protonique à leur surface.

La synthèse de nanoparticules de zircone bien individualisées a de nouveau soulevé le problème du transfert intergranulaire qui augmente lorsque les particules sont éloignées les unes des autres. Dans cette optique, nous avons donc synthétisé des particules anisotropes qui devraient minimiser les joints de grains et permettent de développer des chemins de conduction sur de plus longues distances. Cependant, ces objets ne présentent pas des conductivités très élevées et constitueraient plutôt des charges actives pour améliorer la conduction et la stabilité de matériaux composites polymère-nanoparticules.

### **4 Perspectives**

Nous avons donc mis en évidence un mouvement de diffusion translationnelle des protons à la surface de nanoparticules greffées par des acides forts. Le choix de ces systèmes est donc bien pertinent au point de vue local. Il faudrait cependant dominer le problème des joints de grains.

La première voie logique est donc la dispersion des ces particules greffées dans une matrice active d'un point de vue de l'acido-basicité. Les essais effectués avec le polybenzimidazole (polymère basique) n'ont pas encore abouti mais le problème est surtout de nature mécanique et un travail de chimie des polymères effectuant par exemple des mélanges avec un polymère plus souple jouant le rôle de plastifiant devrait permettre de réaliser des membranes. Les particules anisotropes présentent également une perspective intéressante. Il faudrait envisager soit de les organiser en les orientant soit de les disperser là encore dans une matrice active.



## **Conducteurs protoniques hybrides**

La recherche de conducteurs protoniques fonctionnant aux faibles humidités relatives est un enjeu important pour des applications telles que les piles à combustible. Ce travail de thèse a permis d'obtenir de nouveaux matériaux conducteurs protoniques en faisant réagir une solution colloïdale de nanoparticules d'oxyde de zirconium avec des phosphonates portant diverses fonctions organiques acides. Des études de résonance magnétique nucléaire ont permis d'établir la répartition des protons entre l'eau d'hydratation et les sites acides.

Des études de conductivité ionique ont permis de mettre en valeur le rôle limitant des joints de grains. Cependant les études de relaxation magnétique nucléaire ( $T_1$ ,  $T_2$ ) et de relaxométrie mettent bien en valeur la mobilité de surface et les mécanismes de transport protonique, par un mécanisme véhiculaire en milieu hydraté (en simple : transport d'ions  $H_3O^+$ ) et par un mécanisme de type Grothus en milieu anhydre, c'est-à-dire associé à des sauts de protons  $H^+$  entre molécules greffées.

## **Hybrid protonic conductors**

Devices such as fuel cells require the use of materials that allow proton conduction even at low relative humidities. The present work proposes the synthesis of new proton conductors by reaction of colloidal zirconium oxide with organically modified phosphates and phosphonates. Accurate NMR spectroscopy studies allowed to determine the distribution of protons among water and acidic sites grafted onto the zirconia surface.

Macroscopic conductivity measurements demonstrate that the limiting step is the intergranular protonic transport. However, Nuclear Magnetic relaxation studies ( $T_1$ ,  $T_2$ ) and relaxometry allowed to study the proton diffusion mechanisms which are of vehicular type under hydrated conditions (simply  $H_3O^+$  diffusion) and of Grothus-type in anhydrous conditions, associated to  $H^+$  hopping between adjacent basic sites built with grafted molecules.